

PCT/JPO3/09003

日 本 国 特 許 庁

16.07.03

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類は下記の出願書類の謄本に相違ないことを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 1月15日

REC'D 22 AUG 2003

出 願 番 号

Application Number:

PCT/JPO3/00244

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant (s):

住化武田農薬株式会社

田中 易

梶原 ゆかり

野口 誠

梶原 武志

田渕 学典

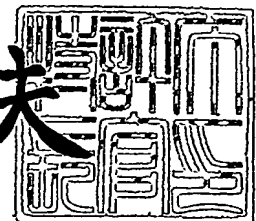
BEST AVAILABLE COPY

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証平 15-500218

0	受理官庁記入欄	PCT/JP03/00244
0-1	国際出願番号	
0-2	国際出願日	15.01.03
0-3	(受付印)	PCT International Application 日本国特許庁
0-4	様式-PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.92 (updated 01.10.2002)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	663599
I	発明の名称	縮合複素環スルホニル尿素化合物、それを含有する除草剤およびそれを用いる雑草の防除方法
II	出願人	出願人である (applicant only)
II-1	この欄に記載した者は	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
II-2	右の指定国についての出願人である。	
II-4ja	名称	住化武田農業株式会社
II-4en	Name	Sumitomo Chemical Takeda Agro Company, Limited
II-5ja	あて名:	103-0027 日本国 東京都 中央区 日本橋二丁目13番10号
II-5en	Address:	13-10, Nihonbashi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 103-0027 Japan
II-6	国籍 (国名)	日本国 JP
II-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-1	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-1-1	この欄に記載した者は	米国のみ (US only)
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	
III-1-4ja	氏名 (姓名)	田中 易
III-1-4en	Name (LAST, First)	TANAKA, Yasushi
III-1-5ja	あて名:	305-0821 日本国 茨城県 つくば市 春日1丁目7-9 武田春日ハイツ204号
III-1-5en	Address:	204, Takedakasugahaitsu, 7-9, Kasuga 1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0821 Japan
III-1-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-1-7	住所 (国名)	日本国 JP

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2003年01月09日（09.01.2003）木曜日 11時16分15秒

III-2	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 梶原 ゆかり KAJIWARA, Yukari 315-0052 日本国 茨城県 新治郡 千代田町下稲吉 2607 番地 8 シティーナ神立 B-1103 B-1103, Shitinakandatsu, 2607-8, Shimoinayoshi, Chiyodamachi, Niiharigun, Ibaraki 315-0052 Japan 日本国 JP 日本国 JP
III-2-1	この欄に記載した者は	
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	
III-2-4j a	氏名 (姓名)	
III-2-4e n	Name (LAST, First)	
III-2-5j a	あて名:	
III-2-5e n	Address:	
III-2-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-2-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-3	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 野口 誠 NOGUCHI, Makoto 565-0823 日本国 大阪府 吹田市 山田南 50 吹田荘 A-105 号 A-105, Suitasou, 50, Yamadaminami, Suita-shi, Osaka 565-0823 Japan 日本国 JP 日本国 JP
III-3-1	この欄に記載した者は	
III-3-2	右の指定国についての出願人である。	
III-3-4j a	氏名 (姓名)	
III-3-4e n	Name (LAST, First)	
III-3-5j a	あて名:	
III-3-5e n	Address:	
III-3-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-3-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-4	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 梶原 武志 KAJIWARA, Takeshi 315-0052 日本国 茨城県 新治郡 千代田町下稲吉 2607 番地 8 シティーナ神立 B-1103 B-1103, Shitinakandatsu, 2607-8, Shimoinayoshi, Chiyodamachi, Niiharigun, Ibaraki 315-0052 Japan 日本国 JP 日本国 JP
III-4-1	この欄に記載した者は	
III-4-2	右の指定国についての出願人である。	
III-4-4j a	氏名 (姓名)	
III-4-4e n	Name (LAST, First)	
III-4-5j a	あて名:	
III-4-5e n	Address:	
III-4-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-4-7	住所 (国名)	日本国 JP

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

663599

原本（出願用） - 印刷日時 2003年01月09日 (09.01.2003) 木曜日 11時16分15秒

III-5 III-5-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-5-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-5-4j a III-5-4e n III-5-5j a	氏名 (姓名) Name (LAST, First) あて名:	田淵 学典 TABUCHI, Takanori 300-2645 日本国 茨城県 つくば市 大字上郷 2 6 9 8 番地
III-5-5e n	Address:	2698, Oaza Kamigo, Tsukuba-shi, Ibaraki 300-2645 Japan
III-5-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-5-7	住所 (国名)	日本国 JP
IV-1 IV-1-1ja IV-1-1en IV-1-2ja IV-1-2en IV-1-3 IV-1-4	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。 氏名 (姓名) Name (LAST, First) あて名: Address: 電話番号 ファクシミリ番号	代理人 (agent)  青山 葆 AOYAMA, Tamotsu 540-0001 日本国 大阪府 大阪市 中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP ビル 青山特許事務所 AOYAMA & PARTNERS IMP Building, 3-7, Shiromi 1-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 540-0001 Japan 06-6949-1261 06-6949-0361
IV-2 IV-2-1ja IV-2-1en	その他の代理人 氏名 Name (s)	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with same address as first named agent) 河宮 治; 田中 光雄; 元山 忠行 KAWAMIYA, Osamu; TANAKA, Mitsuo; MOTOYAMA, Tadayuki
V V-1	国の指定 広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	AP: GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZM ZW 及びハラレプロトコルと特許協力条約の締約国である他の国 EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM 及びユーラシア特許条約と特許協力条約の締約国である他の国 EP: AT BE BG CH&LI CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE SK TR 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国 OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GQ GW ML MR NE SN TD TG 及びアフリカ知的所有権機構と特許協力条約の締約国である他の国


## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2003年01月09日 (09. 01. 2003) 木曜日 11時16分15秒

V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。)	AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH&LI CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SC SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW
V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて 、規則4.9(b)の規定に基づき、 特許協力条約のもとで認められ る他の全ての国の指定を行う。 ただし、V-6欄に示した国の指 定を除く。出願人は、これらの 追加される指定が確認を条件と していること、並びに優先日か ら15月が経過する前にその確認 がなされない指定は、この期間 の経過時に、出願人によって取 り下げられたものとみなされる ことを宣言する。	
V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)
VI-1	先の国内出願に基づく優先権 主張	
VI-1-1	出願日	2002年01月18日 (18. 01. 2002)
VI-1-2	出願番号	特願2002-10246
VI-1-3	国名	日本国 JP
VI-2	先の国内出願に基づく優先権 主張	
VI-2-1	出願日	2002年07月29日 (29. 07. 2002)
VI-2-2	出願番号	特願2002-219786
VI-2-3	国名	日本国 JP
VI-3	優先権証明書送付の請求 上記の先の出願のうち、右記の 番号のものについては、出願書 類の認証謄本を作成し国際事務 局へ送付することを、受理官庁 に対して請求している。	VI-1, VI-2
VII-1	特定された国際調査機関(ISA )	日本国特許庁 (ISA/JP)
VIII	申立て	申立て数
VIII-1	発明者の特定に関する申立て	-
VIII-2	出願し及び特許を与えられる国 際出願日における出願人の資格 に関する申立て	-
VIII-3	先の出願の優先権を主張する国 際出願日における出願人の資格 に関する申立て	-
VIII-4	発明者である旨の申立て (米国 を指定国とする場合)	-
VIII-5	不利にならない開示又は新規性 喪失の例外に関する申立て	-

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2003年01月09日（09. 01. 2003）木曜日 11時16分15秒

IX	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
IX-1	願書（申立てを含む）	5	-
IX-2	明細書	77	-
IX-3	請求の範囲	3	-
IX-4	要約	1	EZABST00.TXT
IX-5	図面	0	-
IX-7	合計	86	
	添付書類	添付	添付された電子データ
IX-8	手数料計算用紙	✓	-
IX-11	包括委任状の写し	✓	-
IX-17	PCT-EASYディスク	-	フレキシブルディスク
IX-18	その他	納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面	-
IX-18	その他	国際事務局の口座への振込を証明する書面	-
IX-19	要約書とともに提示する図の番号		
IX-20	国際出願の使用言語名:	日本語	
X-1	提出者の記名押印		
X-1-1	氏名(姓名)	青山 稔	

## 受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	15 01 03
10-2	図面:	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であってその後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

## 国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

## 明 細 書

縮合複素環スルホニル尿素化合物、それを含有する除草剤およびそれを用いる雑  
草の防除方法

5

## 技術分野

本発明は、縮合複素環スルホニル尿素化合物を含有する新規な除草剤、水田の  
雑草の防除方法および新規な縮合複素環スルホニル尿素化合物に関する。特に、  
本発明の除草剤は、水稻の移植時または移植後に施用することにより水稻に対し  
て極めて優れた選択性を有し、スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に高い除草効  
果を示す除草剤、それを用いるスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草の防除方法お  
よび新規な縮合複素環スルホニル尿素化合物に関する。

10

## 背景技術

これまで、水田用として多くのスルホニル尿素系化合物が実用化され、それら  
はイネ科雑草に有効な各種のイネ科雑草防除剤との2種以上の有効成分を含む混  
合剤として広く一般に使用されてきたが、近年、ベンスルフロンーメチル、ピラ  
ゾスルフロンーエチル、イマゾスルフロンなどのスルホニル尿素系除草剤に対し  
て抵抗性を有する雑草の出現が認められ、その防除が問題となっている。

15

一般に、スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草にはアセト乳酸合成酵素 (ALS)  
S) を作用点とするスルホニル尿素系除草剤をはじめとするALS阻害剤は交差  
抵抗性を示すことが知られている。しかしながら、これまでの防除法は既存の混  
合剤にスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に有効な有効成分を添加し、混合剤中  
の有効成分数を増加させて防除する方法であった (例えば、特開平10-287  
513号、特開平11-228307号、特開平11-349411号)。この  
ような事情から、スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に対して満足しうる除草効  
果を有するとともに混合剤中の有効成分数を減らしうる除草剤が求められている。

20

25

## 発明の目的

本発明の目的の1つは、水稻に対して薬害がなく、スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に対しても優れた除草効果を有し、混合剤中の有効成分数を減らすことのできる除草剤の開発である。また、スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草のみならず、抵抗性雑草以外の1年生広葉雑草および多年生雑草にも優れた除草効果を有するとともに、水稻に対して薬害のない広い除草スペクトラムをもつ除草剤の開発も本発明の目的の1つである。

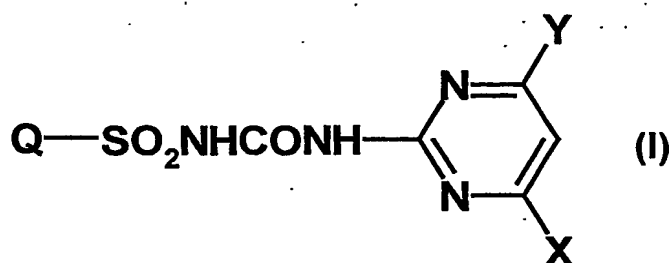
#### 発明の概要

本発明者らは広い殺草スペクトラムを有し、しかも薬害のない優れた除草剤の開発を目指し研究を重ねたところ、本出願人の特開昭64-38091号の縮合複素環スルホニル尿素化合物の範囲内ではあるが、下記式(I)で表される化合物またはその塩が、他のものに比し、広範囲のスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に対して高い除草効果を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

驚くべきことに、下記式(I)の置換基QがQ1からQ3で表される基においてR3が水素の化合物はスルホニルウレア系除草剤感受性雑草には高い除草効果を示すが、同剤抵抗性雑草に対する効果が激減するのに対し、R3が下記置換基の化合物およびQがQ4で表される基である化合物はスルホニルウレア系除草剤抵抗性雑草に対しても感受性雑草に対するのと同等の高い除草効果を維持していることが判明した。

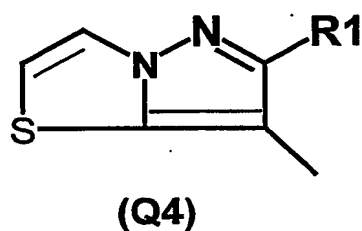
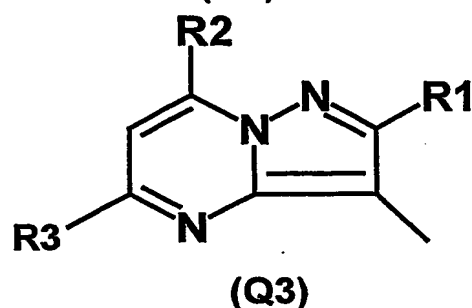
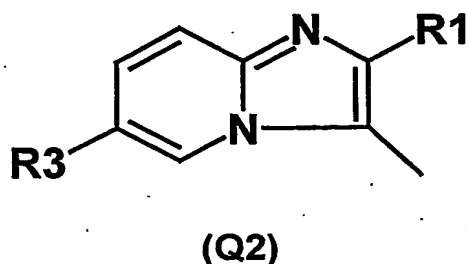
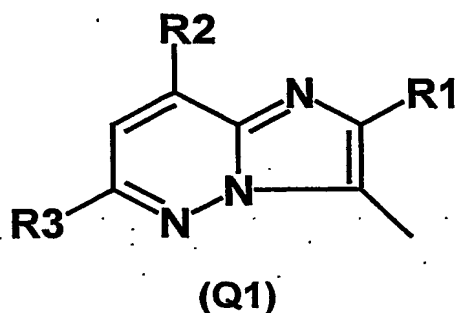
すなわち、本発明は、

(1) 式



[式中、Qは、式





(式中、R 1は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルフィニル基、低級アルキルスルホニル基、アミノ基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を、  
5 R 2は、水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、

R 3は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンもしくは低級アルキル基で置換されていてもよい低級シクロアルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルケニル基、ハロゲン  
10 で置換されていてもよい低級アルキニル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルフィニル基、低級アルキルスルホニル基、アミノ基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を示す。) で表される縮合複素環基を、

XおよびYは、同一または異なって、それぞれハロゲンで置換されていてもよい  
15 低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。) で表される化合物(以下、化合物(I)と称する場合がある)またはその塩を含有するスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草用の除草剤、

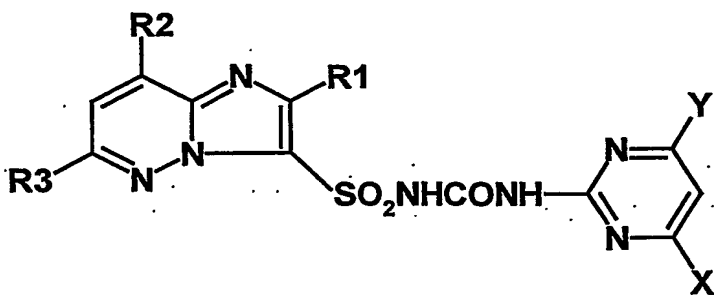
(2) R 1がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、

低級アルキルチオ基、低級アルキルスルフィニル基または低級アルキルスルホニル基を、R<sub>3</sub>がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンもしくは低級アルキル基で置換されていてもよい低級シクロアルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルフィニル基、低級アルキルスルホニル基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を、XおよびYが、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基である上記（1）記載の除草剤、

（3）R<sub>1</sub>がハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、R<sub>2</sub>が水素原子を、R<sub>3</sub>がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンもしくは低級アルキル基で置換されていてもよい低級シクロアルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルフィニル基、低級アルキルスルホニル基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を、XおよびYが、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基を示す上記（1）記載の除草剤、

（4）Qが、上記式Q<sub>1</sub>またはQ<sub>4</sub>で表される縮合複素環基である上記（1）記載の除草剤、

（5）式



（式中、R<sub>1</sub>はハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、R<sub>2</sub>は水素原子を、R<sub>3</sub>はハロゲンで置換されていてもよいC<sub>2-4</sub>アルキル基またはハロゲンもしくは低級アルキル基で置換されていてもよい低級シクロアルキル基を、XおよびYは、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基を示す。）

で表される化合物またはその塩（以下、化合物（I a）と称する場合がある）、

（6）R<sub>1</sub>がハロゲン原子であり、R<sub>3</sub>がC<sub>2-4</sub>アルキル基または低級シクロアルキル基であり、XおよびYがそれぞれメトキシ基である上記（5）記載の化合物またはその塩、

5 （7）上記（5）記載の化合物またはその塩を含有するスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草用の除草剤、

（8）上記（6）記載の化合物またはその塩を含有するスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草用の除草剤、

（9）スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に卓効を示す上記（1）～（4）、

10 （7）または（8）のいずれか1に記載の除草剤、

（10）上記（1）～（4）、（7）または（8）のいずれか1に記載の除草剤を適用することを特徴とするスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草の防除方法、および

15 （1.1）上記（1）～（4）、（7）または（8）のいずれか1に記載の除草剤を適用することを特徴とする水田の雑草の防除方法を提供するものである。

#### 発明の詳細な説明

本明細書において、低級アルキル基、低級アルケニル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基等における「低級」とは、炭化水素部分が1または2～6個の炭素原子、好ましくは、1または2～4個の炭素原子によって構成されていることをいう。例えば、直鎖状または分枝鎖状のC<sub>1-6</sub>アルキル基、C<sub>2-6</sub>アルケニル基、C<sub>1-6</sub>アルコキシ基、C<sub>1-6</sub>アルキルチオ基等が挙げられる。

20 化合物（I）のQで示される縮合複素環基におけるR<sub>1</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルフィニル基、低級アルキルスルホニル基、アミノ基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を示す。

25 R<sub>1</sub>における「ハロゲン原子」としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

R 1における「低級アルキル基」としては、直鎖または分枝鎖状の炭素数1～4のアルキル基、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル等が挙げられる。「ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基」における「ハロゲン」としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、該低級アルキル基は、置換可能な位置で1個以上、好ましくは1～3個のハロゲンによって置換されていてよい。

R 1における「低級アルコキシ基」としては、直鎖または分枝鎖状の炭素数1～4のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ等が挙げられる。「ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基」における「ハロゲン」としては、上記低級アルキル基の場合と同様なものが挙げられ、該低級アルコキシ基は置換可能な位置で1個以上、好ましくは1～3個のハロゲンによって置換されていてよい。

R 1の「低級アルキルチオ基」、「低級アルキルスルフィニル基」、「低級アルキルスルホニル基」、「低級アルキルアミノ基」および「ジ低級アルキルアミノ基」における「低級アルキル」としては、上記した「低級アルキル基」と同様なものが挙げられる。

R 2は、水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を示し、該「ハロゲン原子」、「ハロゲン」および「低級アルキル基」としては、上記R 1と同様なものが挙げられ、低級アルキル基は置換可能な位置で1個以上、好ましくは1～3個のハロゲンによって置換されていてよい。

R 3は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンまたは低級アルキル基で置換されていてもよい低級シクロアルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルケニル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキニル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルフィニル基、低級アルキルスルホニル基、アミノ基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を示す。該「ハロゲン原子」、「ハロゲン」、「低級アルキル基」および「低級アルコキシ基」としては、上記R 1と同様なものが挙げられる。これらの低級アルキル基および低級アルコキシ基も、置換可能な位置で、1個以上、好ま

しくは1～3個のハロゲンによって置換されていてよい。「低級シクロアルキル基」としては、シクロプロピル、シクロブチル等が挙げられ、「低級アルケニル基」としては、エテニル、1-プロペニル、2-プロペニル、1, 2-プロパジエニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1, 3-ブタジエニル等が挙げられ、「低級アルキニル」としては、エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル等が挙げられる。「低級アルキルチオ基」、「低級アルキルスルフィニル基」、「低級アルキルスルホニル基」、「低級アルキルアミノ基」および「ジ低級アルキルアミノ基」における「低級アルキル」としては、上記R 1に記載した「低級アルキル基」と同様なものが挙げられる。

Qで示される縮合複素環基としては、スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に対する活性の高さから式Q 1で表されるイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン基、式Q 3で表されるピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン基および式Q 4で表されるピラゾ[1, 5-b]チアゾール基が好ましい。とりわけ、式Q 1で表される基が特に好ましい。

化合物(I)において、XおよびYは、同一または異なって、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。これらの「ハロゲン」、「低級アルキル基」、「低級アルコキシ基」および「ハロゲン原子」としても、上記R 1と同様なものが挙げられる。これらの低級アルキル基および低級アルコキシ基も、置換可能な位置で、1個以上、好ましくは1～3個のハロゲンによって置換されていてよい。XおよびYとしてはハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基が好ましく、なかでもメトキシ基がより好ましい。

化合物(I)としては、QがQ 1を表し、(a) R 1がハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、R 2が水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、R 3がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンまたは低級アルキル基で置換されていてもよい低級シクロアルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルフィニル基、

低級アルキルスルホニル基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を、XおよびYが、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基を表すものが好ましく、さらに (b) R<sub>1</sub> がハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、R<sub>2</sub> が水素原子を、R<sub>3</sub> がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンまたは低級アルキル基で置換されていてもよい低級シクロアルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルフィニル基、低級アルキルスルホニル基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を、XおよびYが、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基を表すものがより好ましく、なかでも (C) 化合物 (I a) のような、R<sub>1</sub> がハロゲン原子を、R<sub>2</sub> が水素原子を、R<sub>3</sub> が C<sub>2-4</sub> アルキル基または低級シクロアルキル基を、XおよびYがそれぞれメトキシ基を表すものが特に好ましい。

化合物 (I) の代表的な例としては、

(1) QがQ<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>がエチル、R<sub>2</sub>が水素原子、R<sub>3</sub>がメチルチオ、XおよびYがメトキシの化合物 (I)、

(2) QがQ<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>がメチル、R<sub>2</sub>が水素原子、R<sub>3</sub>がエチル、XおよびYがメトキシの化合物 (I)、

(3) QがQ<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>がメチル、R<sub>2</sub>が水素原子、R<sub>3</sub>がエチルチオ、XおよびYがメトキシの化合物 (I)、

(4) QがQ<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>がメチル、R<sub>2</sub>が水素原子、R<sub>3</sub>がメチルチオ、XおよびYがメトキシの化合物 (I)、

(5) QがQ<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>がメチル、R<sub>2</sub>がエトキシ、XおよびYがメトキシの化合物 (I)、

(6) QがQ<sub>3</sub>、R<sub>1</sub>がメチル、R<sub>2</sub>が水素原子、R<sub>3</sub>がメトキシ、XおよびYがメトキシの化合物 (I)、

(7) QがQ<sub>3</sub>、R<sub>1</sub>がメチル、R<sub>2</sub>が水素原子、R<sub>3</sub>がエトキシ、XおよびYがメトキシの化合物 (I)、

(8) QがQ<sub>4</sub>、R<sub>1</sub>がメチルスルホニル、XおよびYがメトキシの化合物

(I)、

(9) QがQ1、R1がメチル、R2が水素原子、R3がn-プロピル、XおよびYがメトキシの化合物 (I)、

5 (10) QがQ1、R1が塩素原子、R2が水素原子、R3がエチル、XおよびYがメトキシの化合物 (I)、

(11) QがQ1、R1が塩素原子、R2が水素原子、R3がn-プロピル、XおよびYがメトキシの化合物 (I)、

(12) QがQ1、R1がメチル、R2が水素原子、R3がi-プロピル、XおよびYがメトキシの化合物 (I)、

10 (13) QがQ1、R1が塩素原子、R2が水素原子、R3がi-プロピル、XおよびYがメトキシの化合物 (I) が挙げられる。

(14) QがQ1、R1が塩素原子、R2が水素原子、R3がシクロプロピル、XおよびYがメトキシの化合物 (I) が挙げられる。

15 (15) QがQ1、R1がフッ素原子、R2が水素原子、R3がn-プロピル、XおよびYがメトキシの化合物 (I) が挙げられる。

化合物 (I) は、光学異性体、ジアステレオマーおよび／または幾何異性体が存在する場合があるが、本発明はそれぞれの異性体およびそれらの混合物を包含する。

20 化合物 (I) は、分子中の置換分中のスルホ基、カルボキシル基等の酸性基が無機塩基、有機塩基等と農業化学的に許容されうる塩基塩を形成することができ、また、分子中の塩基性の窒素原子および置換分中のアミノ酸基等の塩基性基が無機酸、有機酸等と農業化学的に許容されうる酸付加塩を形成することができる。無機塩基塩としては、例えば、アルカリ金属 (例、ナトリウム、カリウムなど)、アルカリ土類金属 (例、カルシウムなど)、アンモニアなどの塩、また、有機塩

25 基塩としては、例えば、ジメチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピリジン、2-フェニルエチルアミン、ベンジルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン (以下、DBUと略称する) などとの塩などが用いられる。化合物 (I) の無機酸付加塩としては、例えば、塩酸、臭化

水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、過塩素酸などとの塩が、化合物（I）の有機酸付加塩としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、コハク酸、安息香酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などとの塩が用いられる。

5 化合物（I）は、例えば、特開昭64-38091号に記載の方法に従って製造でき、その具体的方法を下記の実施例に示す。

化合物（I）が結晶の場合、化合物（I）は結晶を晶出させる時の条件によって結晶多形や擬似結晶多形となり、同じ核磁気共鳴スペクトルを与える化学構造であっても異なる赤外吸収スペクトルを与える場合がある。本発明は、この様な  
10 結晶多形や擬似結晶多形を示す化合物のそれぞれの結晶形のみならず、それらの混合結晶をも包含する。

化合物（I）またはその塩は、特に、水稻の移植時または移植後に施用することにより水稻に対して極めて優れた選択性を有し、スルホニル尿素系除草剤抵抗  
15 性雑草に高い除草効果を示す。

化合物（I）またはその塩を農薬、特に除草剤として使用するにあたっては、一般の農薬のとりうる形態、すなわち、化合物（I）またはその塩の1種または2種以上を使用目的によって適当な液体担体に溶解するか分散させるか、または適当な固体担体と混合するか吸着させ、例えば、乳剤、油剤、噴霧剤、水和剤、  
20 粉剤、DL(ドリフトレス)型粉剤、粒剤、微粒剤、微粒剤F、フロアブル剤、ドライフルアブル剤、ジャンボ粒剤、錠剤などの製剤として使用する。これらの製剤は必要に応じ、乳化剤、分散剤、展着剤、浸透剤、湿潤剤、粘漿剤、安定剤などを添加してもよく、自体公知の方法で調製することができる。

使用する液体担体（溶剤）としては、例えば、水、アルコール類（例、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エテレングリコール等）、ケトン類（例、アセトン、メチルエチルケトン等）、エーテル類（例、ジ  
25 オキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等）、脂肪族炭化水素類（例、ケロシン、燃料油、機械油等）、芳香族炭化水



素類（例、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、メチルナフタレン等）、ハロゲン化炭化水素類（例、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等）、酸アミド類（例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）、エステル類（例、酢酸エチルエステル、酢酸ブチルエステル、脂肪酸グリセリンエステル等）、ニトリル類（例、アセトニトリル、プロピオニトリル等）などの溶媒が適当であり、これらは1種または2種以上を適当な割合で混合して使用する。固体担体（希釈・増量剤）としては、植物性粉末（例、大豆粉、タバコ粉、小麦粉、木粉等）、鉱物性粉末（例、カオリン、ベントナイト、酸性白土、クレイ等のクレイ類、滑石粉、ロウ石粉等のタルク類、珪藻土、雲母粉等のシリカ類等）、アルミナ、硫黄粉末、活性炭などが適当であり、これらは1種または2種以上を適当な割合で混合して使用する。該液体担体または固体担体は、製剤全体に対して通常約1～99重量%程度、好ましくは約1～80重量%程度用いることができる。

乳化剤、展着剤、浸透剤、分散剤等として使用される界面活性剤としては、必要に応じて石鹼類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類（例・ノイゲン<sup>TM</sup>、イー・エー142（E・A142<sup>TM</sup>、TMは登録商標であることを示す。以下同様）；第一工業製薬（株）製）、ポリオキシエチレンアリアルエステル類（例、ノナール<sup>TM</sup>；東邦化学（株）製）、アルキル硫酸塩類（例、ユマー10<sup>TM</sup>、ユマー40<sup>TM</sup>；花王石鹼（株）製）、アルキルスルホン酸塩類（例、ネオゲン<sup>TM</sup>、ネオゲンT<sup>TM</sup>；第一工業製薬（株）製、ネオペレックス<sup>T</sup><sup>M</sup>；花王石鹼（株）製）、ポリエチレングリコールエーテル類（例、ノニポール85<sup>TM</sup>、ノニポール100<sup>TM</sup>、ノニポール160<sup>TM</sup>；三洋化成（株）製）、多価アルコールエステル類（例、ツイーン20<sup>TM</sup>、ツイーン80<sup>TM</sup>；花王石鹼（株）製）などの非イオン系およびアニオン系界面活性剤が用いられる。該界面活性剤は、製剤全体に対して、通常0.1～約50%程度、好ましくは約0.1～25%程度用いることができる。

化合物（I）またはその塩の除草剤中の含有割合は乳剤、水和剤などは1から90重量%程度が適当であり、油剤、粉剤、DL（ドリフトレス）型粉剤などとしては0.01～10重量%程度が適当であり、微粒剤F、粒剤としては0.0

5～10重量%程度が適当であるが、使用目的によっては、これらの濃度を適宜変更してもよい。乳剤、水和剤などは使用に際して、水などで適宜希釈増量（例えば100～100,000倍）して散布する。

5 化合物（I）またはその塩は、除草剤として用いる場合の使用量は、適用場面、適用時期、施用方法、対象雑草、栽培作物等により異なるが一般に有効成分（化合物（I）またはその塩）として水田1アール当たり0.05gから50g程度、好ましくは0.1gから5g程度、畑地1アール当たり0.04gから10g程度、好ましくは0.08gから5g程度である。

10 化合物（I）またはその塩は、畑地雑草用としては、発芽前土壌処理あるいは茎葉兼土壌処理剤として使用するのが適用である。例えば、本発明の除草剤は2～3週間後でも薬害が発現することなく安全に使用できる。

15 本発明の化合物（I）またはその塩を含有する除草剤は、必要に応じて、1種または2種以上（好ましくは1～3種）の他の除草剤、植物生長調節剤、殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤等と同時に施用することができる。また該1種または2種以上（好ましくは1～3種）の他の除草剤、植物生長調節剤、殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤等を配合し、混合使用することもできる。他の除草剤（除草活性成分）としては、例えば、（1）スルホニル尿素系除草剤〔クロルスルフロン(chlorsulfuron)、スルホメツロンメチル(sulfometuron-methyl)、クロリムロンエチル(chlorimuron-ethyl)、トリアスルフロン(triasulfuron)、アミドスルフロン(amidosulfuron)、オキサスルフロン(oxasulfuron)、トリベニューロンエチル(tribenuron-methyl)、プロスルフロン(prosulfuron)、エタメトスルフロンメチル(ethametsulfuron-methyl)、トリフルスルフロンメチル(triflurosulfuron-methyl)、チフェンスルフロンメチル(thifensulfuron-methyl)、フルザスルフロン(flazasulfuron)、リムスルフロン(rimsulfuron)、ニコスルフロン(nicosulfuron)、フルピルスルフロン(flupyr-sulfuron)、ベンスルフロンメチル(bensulfuron-methyl)、ピラゾスルフロンエチル(pyrazosulfuron-ethyl)、イマゾスルフロン(imazosulfuron)、スルホスルフロン(sulfosulfuron)、シノスルフロン(cinosulfuron)、アジムスルフロン(azimsulfuron)、メトスルフロンメチル(metsulfuron-methyl)、ハロスルフロンメチル(halosulfuron-methyl)、エトキ

シスルフロン(ethoxysulfuron)、シクロスルファムロン(cyclosulfamuron)、ヨードスルフロン (iodosulfuron) 等]、(2) ピラゾール系除草剤 [ピラフルフェンエチル(pyraflufen-ethyl)、ピラゾレート(pyrazolate)、ピラゾキシフェン(pyrazoxyfen)、ベンゾフェナップ(benzofenap)等]、(3) カーバメート系除草剤[ジアレート(di-allate)、ブチレート(butylate)、トリアレート(tri-allate)、フェンメディファム(phenmedipham)、クロロプロファム(chlorpropham)、アシユラム(asulam)、フェニソファム(phenisopham)、ベンチオカーブ(benthiocarb)、モリネート(molinate)、エスプロガルブ(esprocarb)、ピリブチカルブ(pyributicarb)、ジメピペレート(dimepiperate)、スエップ(sweep)等]、(4) クロロアセトアニリド系除草剤 [プロパクロール(propachlor)、メタザクロール(metazachlor)、アラクロール(alachlor)、アセトクロール(acetochlor)、メトラクロール(metolachlor)、ブタクロール(butachlor)、プレチラクロール(pretilachlor)、テニルクロール(thenylchlor)等]、(5) ジフェニルエーテル系除草剤[アシフルオルフェン(acifluorfen)、オキシフルオルフェン(oxyfluorfen)、ラクトフェン(lactofen)、フオメサフェン(fomesafen)、アクロニフェン(aclonifen)、クロメトキシニル(chlomethoxynil)、ビフェノックス(bifenox)、CNP等]、(6) トリアジン系除草剤[シマジン(simazine)、アトラジン(atrazine)、プロバジン(propazine)、シアナジン(cyanazine)、アメトリン(ametoryn)、シメトリン(simetryn)、ジメタメトリン(dimethametryn)、プロメトリン(prometryn)等]、(7) フェノキシ酸または安息香酸系除草剤 [2,3,6-TBA、ジカンバ(dicamba)、キンクロラック(quinclorac)、キンメラック(quinmerac)、クロピラリド(clopyralid)、ピクロラム(picloram)、トリクロピル(triclopyr)、フルロキシピル(fluroxypyr)、ベナゾリン(benazolin)、ジクロホップメチル(diclofop-methyl)、フルアジホップブチル(fluzifop-butyl)、ハロキシホップメチル(haloxyfop-methyl)、キザロホップエチル(quizalofop-ethyl)、シハロホップブチル(cyhalohop-butyl)、2,4-PA、MCP、MCPB、フェノチオール(phenothiol)等]、(8) 酸アミド系または尿素系除草剤[イソキサベン(Isoxaben)、ジフルフェニカン(diflufenican)、ジウロン(diuron)、リニュロン(linuron)、フルオメツロン(fluometuron)、ジフェノクスロン(difenoxuron)、メ

チルダイムロン(methyl-daimuron)、イソプロツロン(isoproturon)、イソウロン  
 (isouron)、テブチウロン(tebuthiuron)、メタベンゾチアズウロン  
 (methabenzthiazuron)、プロパニル(propanil)、メフェナセット(mefenacet)、  
 クロメプロップ(clomeprop)、ナプロアニリド(naproanilide)、ブロモブチド  
 5 (bromobutide)、ダイムロン(daimuron)、クミルロン(cumyluron)、エトベンザ  
 ニド(etobenzanid)、オキサジクロメホン(oxaziclomefone)等]、(9) 有機リン  
 系除草剤 [グリホサート(glyphosate)、ビアラホス(bialaphos)、アミプロホスメ  
 チル(amiprofos-methyl)、アニロフォス(anilofos)、ベンスリド(bensulide)、ピ  
 ペロホス(piperophos)、ブタミホス(butamifos)、アニロホス(anilofos)等]、  
 10 (10) ジニトロアニリン系除草剤 [ブロモキシニル(bromoxynil)、アイオキシ  
 ニル(ioxynil)、ジノセブ(dinoseb)、トリフルラリン(trifluralin)、プロジアミン  
 (prodiamine)等]、(11) シクロヘキサンジオン系除草剤 [アロキシジム  
 (alloxydim)、セトキシジム(sethoxydim)、クロプロキシジム(cloproxydim)、ク  
 レソジム(clethodim)、シクロキシジム(cycloxydim)、トラルコキシジム  
 15 (tralkoxydim)等]、(12) イミダゾリン系除草剤 [イマザメタベンズ  
 (imazamethabenz)、イマザピル(imazapyr)、イマザメタピル(imazamethapyr)、  
 イマゼタピル(imazethapyr)、イマザモックス(imazamox)、イマザキン  
 (imazaquin)等]、(13) ビピリジウム系除草剤 [パラコート(paraquat)、ジ  
 クワット(diquat)等]、(14) その他の系統の除草剤 [ベントゾン(bentazon)、  
 20 トリジファン(tridiphan)、インダノファン(indanofan)、アミトロール  
 (amitrole)、カルフェントラゾンエチル(carfentrazone-ethyl)、スルフエントラゾ  
 ン(surfentrazone)、フェンクロラゾールエチル(fenchlorazole-ethyl)、フェント  
 ラザミド(fentrazamide)、イソキサフルトール(isoxaflutole)、クロマゾン  
 (clomazone)、マレイン酸ヒドラジド(maleic hydrazide)、ピリデート(pyridate)、  
 25 クロリダゾン(chloridazon)、ノルフルラゾン(norflurazon)、ピリチオバック  
 (pyrithiobac)、プロマシル(bromacil)、ターバシル(terbacil)、メトリブジン  
 (metribuzin)、オキサジクロメホン(oxaziclomefone)、シンメチリン  
 (cinmethylin)、フルミクロラックペンチル(flumiclorac-pentyl)、シニドンエチ  
 ル(cinidon-ethyl)、フルミオキサジン(flumioxazin)、フルチアセットメチル

(fluthiacet-methyl)、アザフェニジン(azafenidin)、ベンフレセート(benfuresate)、オキサジアゾン(oxadiazon)、オキサジアルギル(oxadiargyl)、ペントキサゾン(pentoxazone)、シハロホップブチル(cyhalofop-butyl)、カフェンストロール(cafenstrole)、ピリミノバックメチル(pyriminobac-methyl)、ビス  
 5 ビリバックナトリウム(bispyribac-sodium)、ピリベンゾキシム(pyribenzoxim)、ピリフタリド(pyriftalid)、フェントラザミド(fentrazamide)、インダノファン(indanofan)、ACN、ベンゾビスシクロン(bennzobicyclon)、ジチオピル(dithiopyr)、ダラポン(dalapon)、クロルチアミド(chlorthiamid)等) ) 等が挙げられる。

10 植物生長調節剤(植物生長調節活性成分)としては、例えば、ヒメキサゾール(hymexazol)、パクロブトラゾール(paclobutrazol)、ウニコナゾールP(uniconazole-P)、イナベンフィド(inabenfide)、プロヘキサジオンカルシウム(prohexadione-calcium)等があげられる。殺菌剤(殺菌活性成分)としては、例えば、  
 15 (1) ポリハロアルキルチオ系殺菌剤[キャプタン(captan)等]、(2) 有機リン系殺菌剤[IBP、EDDP、トルクロフォスメチル(tolclofos-methyl)等]、  
 (3) ベンズイミダゾール系殺菌剤[ベノミル(benomyl)、カルベンダジム(carbendazim)、チオフアネートメチル(thiophanate-methyl)等]、(4) カルボキシアミド系殺菌剤[メプロニル(mepronil)、フルトラニル(flutolanil)、チフ  
 20 ルザミド(thifluzamid)、フラメトピル(furametpyr)、テクロフタラム(teclofthalam)、ペンシクロン(Pencycuron)、カルプロパミド(carpropamid)、ジクロシメット(diclocymet)等]、(5) アシルアラニン系殺菌剤[メタラキシ  
 ル(metalaxy1)等]、(6) アゾール系殺菌剤[トリフルミゾール(triflumizole)、イプコナゾール(ipconazole)、ペフラゾエート(pefurazoate)、プログロラズ(prochloraz)等]、(7) メトキシアクリル酸系殺菌剤[アゾキシストロビン  
 25 (azoxystrobin)、メトミノストロビン(metominostrobin)等]、(8) 抗生物質系殺菌剤[バリダマイシンA(validamycin A)、ブラストサイジンS(blasticidin S)、カスガマイシン(kasugamycin)、ポリオキシシン(polyoxin)等]、(9) その他の殺菌剤[フサライド(ftthalide)、プロベナゾール(probenazole)、イソプロチオラン(isoprothiolane)、トリジクラゾール(tricyclazole)、ピロキロン(pyroquilon)、

フェリムゾン(ferimzone)、アシベンゾラルSメチル(acibenzolar S-methyl)、ジクロメジン(diclomezine)、オキシリニック酸(oxolinic acid)、フェナジンオキシド(phenazine oxide)、TPN、イプロジオン(iprodione)等]等があげられる。殺虫剤(殺虫活性成分)としては、例えば、(1)有機リン系殺虫剤[フェンチオン(fenthion)、フェニトロチオン(fenitrothion)、ピリミホスメチル(pirimiphos-methyl)、ダイアジノン(diazinon)、キナルホス(quinalphos)、イソキサチオン(isoxathion)、ピリダフェンチオン(Pyridafenthion)、クロルピリホスメチル(chlorpyrifos-methyl)、バミドチオン(vamidothion)、マラチオン(malathion)、フェントエート(phenthoate)、ジメトエート(dimethoate)、ジスルホトン(disulfoton)、モノクロトホス(monocrotophos)、テトラクロルビンホス(tetrachlorvinphos)、クロルフェンビンホス(chlorfenvinphos)、プロパホス(propaphos)、アセフエート(acephate)、トリクロルホン(trichlorphon)、EPN、ピラクロホス(pyraclorfos)等]、(2)カルバメート系殺虫剤[カルバリル(carbaryl)、メトルカルブ(metolcarb)、イソプロカルブ(isoprocab)、BPMC、プロポキスル(propoxur)、XMC、カルボフラン(carbofuran)、カルボスルファン(carbosulfan)、ベンフラガルブ(benfuracarb)、フラチオカルブ(furathiocarb)、メソミル(methomyl)、チオジカルブ(thiodicarb)等]、(3)合成ピレスロイド系殺虫剤[シクロプロトリン(cycloprothrin)、エトフェンプロックス(ethofenprox)等]、(4)ネライストキシン系殺虫剤[カルタップ(cartap)、ベンスルタップ(bensultap)、チオシクラム(thiocyclam)等]、(5)ネオニコチノイド系殺虫剤[イミダクロプリド(imidacloprid)、ニテンピラム(nitenpyram)、アセタミプリド(acetamiprid)、チアメトキサム(thiamethoxam)、チアクロプリド(thiacloprid)、ジノテフラン(dinotefuran)、クロチアニジン(clothianidin)等]、(6)その他の殺虫剤[ブプロフェジン(buprofezin)、テブフェノジド(tebufenozide)、フィプロニル(fipronil)、エチプロール(ethiprole)等]等が挙げられる。殺ダニ剤(殺ダニ活性成分)としては、例えば、ヘキシチアゾクス(hexythiazox)、ピリダベン(pyridaben)、フェンピロキシメート(fenpyroximate)、テブフェンピラド(tebufenpyrad)、クロルフェナピル(chlorfenapyr)、エトキサゾール(etoxazole)、ピリミジフェン(Pyrimidifen)等が

あげられる。殺線虫剤(殺線虫活性成分)としては、例えば、フォスチアゼート(fosthiazate)等があげられる。このような他の農薬活性成分(例、除草活性成分、植物生長調節活性成分、殺菌活性成分、殺虫活性成分、殺ダニ活性成分、殺線虫活性成分など)は製剤全体に対して通常約0.1~20重量%程度、好ましくは約0.1~10重量%程度用いることができる。

本発明の化合物(I)またはその塩を含有する除草剤には、さらに共力剤(例、ピペロニルブトキシド(piperonyl butoxide)等)、誘引剤(例、オイゲノール(eugenol)等)、忌避剤(例、クレオソート(creosote)等)、色素(例、食用青色1号等)、肥料(例、尿素等)等を適宜混合してもよい。

### 実施例

以下に、参考例(合成中間体の合成例)、合成例、製剤例および試験例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

参考例および合成例のカラムクロマトグラフィーにおける溶出溶媒は、TLC(薄層クロマトグラフィー)により観察された溶媒を用いた。TLC観察には、メルク(Merck)社製のシリカゲル60F<sub>254</sub>TLCプレートを、検出方としてUV検出器を採用した。カラム用シリカゲルはメルク社製のシリカゲル60(0.063~0.200mm)を用いた。溶出溶媒として混合溶媒を用いる場合は、カッコ内に各溶媒の容量混合比を示した。

プロトン核磁気共鳴スペクトル(<sup>1</sup>H NMR)は、内部標準物質としてテトラメチルシランを用い、ブルカーAC-200P(200MHz)およびブルカーAV-400(400MHz)スペクトロメータで測定し、全デルタ値をppmで示した。フッ素核磁気共鳴スペクトル(<sup>19</sup>F NMR)は、内部標準物質としてフルオロトリクロロメタンを用い、ブルカーAC-200P(188MHz)およびブルカーAV-400(376MHz)スペクトロメータで測定し、全デルタ値をppmで示した。

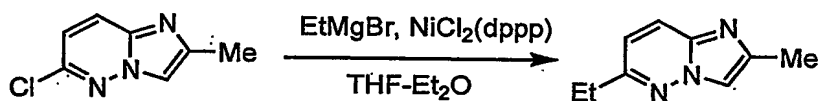
赤外吸収スペクトル(IR)はパーキンエルマーパラゴン100型FT-IRスペクトロメータで測定し、吸収帯位置を波数(cm<sup>-1</sup>)で示した。融点は、柳本微量融点測定器を用いて測定した。

なお、下記参考例、合成例および表で用いる略語は、次のような意味を有する。

Me : メチル基、Et : エチル基、n-Pr : ノルマルプロピル基、i-Pr : イソプロピル基、c-Pr : シクロプロピル基、n-Bu : ノルマルブチル基、i-Bu : イソブチル基、TMS : トリメチルシリル基、s : シングレット、d : ダブルレット、t : トリプレット、q : クワルテット、br : ブロード、m : マルチプレット、dd : ダブルダブルレット、dt : ダブルトリプレット、tt : トリプルトリプレット、dq : ダブルクワルテット、tq : トリプルクワルテット、brs : ブロードシングレット、J : カップリング定数、CDCl<sub>3</sub> : 重クロロホルム、DMSO-d<sub>6</sub> : 重ジメチルスルホキシド、mp : 融点、dec. : 分解、Hz : ヘルツ、THF : テトラヒドロフラン、DMF : N, N-ジメチルホルムアミド、dppp : 1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン

#### 参考例 1

6-エチル-2-メチルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジンの合成



6-クロロ-2-メチルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン (5.00 g, 29.8 mmol) と [1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] ニッケル (II) ジクロリド (0.08 g, 0.15 mmol) を乾燥エーテル (40 ml) - 乾燥THF (20 ml) に懸濁し、氷冷下で攪拌しながらエチルマグネシウムブロミドエーテル溶液 (3M, 15 ml, 45 mmol) を 5 分間で滴下した (内温 10℃以下)。反応液を室温まで昇温し、同温度で 2 時間、加熱還流下 3 時間攪拌した。反応液を攪拌しながら室温まで放冷し、水 (30 ml) を徐々に加えた。さらに室温で攪拌しながら濃塩酸で pH=5 ~ 6 くらいに調節した。有機層と水層を分離し、水層を酢酸エチルで抽出した (70 ml × 2)。有機層を合して水洗した (250 ml × 3)。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム : 酢酸エチル = 2 : 1 → 1 : 1) で精製し、得られた粗オイルをさらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル) で精製し、目的物を淡紅色オイルとして得た。収量 1.32 g (27.4%)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.33 (3H, t, J=7.5 Hz), 2.48 (3H, s), 2.82 (2H, q, J=7.5 Hz),

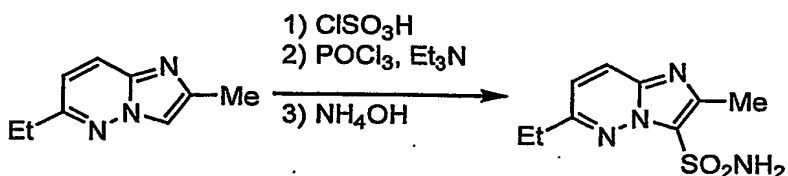


6.87 (1H,d,J=9.2 Hz), 7.65 (1H,s), 7.72 (1H,d,J=9.2 Hz)

IR (Neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2973, 2934, 2876, 1543, 1460, 1382, 1333, 1300, 1263, 1155, 1125, 1057, 1000, 820, 726, 699

## 5 参考例 2

6-エチル-2-メチルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-スルホンアミドの合成



6-エチル-2-メチルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン (2.70 g, 16.7 mmol)を1,2-ジクロロエタン (30 ml)に溶解し、室温で攪拌しながらクロロスルホン酸 (1.27 g, 18.5 mmol)を加え、加熱還流下5時間攪拌した。反応液を約70℃に下げた後、トリエチルアミン (2.38 g, 23.5 mmol)を1分間で滴下した。滴下終了後、反応液を加熱還流下で20分間攪拌した。その後、反応液を70℃くらいまで冷却し、オキシ塩化リン (3.86 g, 25.2 mmol)を1分間で滴下した。滴下終了後、加熱還流下で2時間攪拌した。反応液を約50℃まで放冷し、温水 (50℃程度) 50 mlに注ぎ入れた。これを5分間攪拌した後有機層を分取した。水層をクロロホルムで抽出した(50 ml × 2)。有機層を合して水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。残渣をアセトニトリル(40 ml)に溶解し、室温で攪拌しながら14規定アンモニア水(7 ml)を加え、室温で2時間攪拌した。反応終了後、反応液を氷水(150 ml)にあけ、濃塩酸を用いてpH=4くらいに調節すると結晶が生成したのでこれを濾取、水洗後減圧下で乾燥した。その後、結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム : アセトン=9 : 1 → 4 : 1) で精製した。目的物を白色結晶として得た。収量1.8 g(44.7%)

mp 215.0-215.5℃

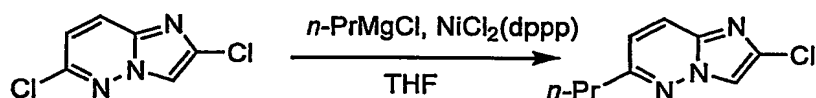
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ ): 1.30 (3H,t,J=7.5 Hz), 2.57 (3H,s), 2.93 (2H,q,J=7.5 Hz), 7.39 (1H,d,J=9.3 Hz), 7.47 (2H,brs), 8.08 (1H,d,J=9.3 Hz)

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3304, 3177, 3090, 1546, 1540, 1507, 1463, 1389, 1362, 1341,

1309, 1201, 1166, 1127, 1086, 1057, 959, 900, 9864, 824, 772, 686, 670, 652, 591, 525

### 参考例 3

#### 5 2-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジンの合成



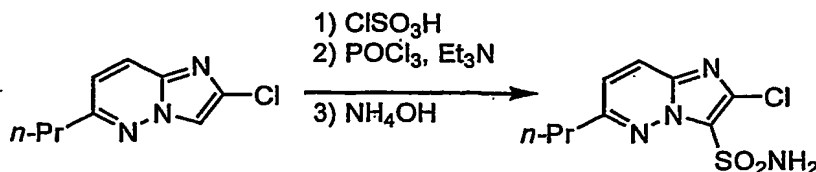
窒素気流下、100 ml 三口フラスコに、2, 6-ジクロロイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン (1.6 g, 8.5 mmol)、[1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] ニッケル (II) ジクロリド (触媒量) および脱水テトラヒドロフラン (20 ml)をいれ氷冷下撹拌し、プロピルマグネシウムクロリドテトラヒドロフラン溶液 (2M, 6.4 ml, 12.8 mmol)を10℃以下で滴下した。滴下終了後、同温度で1時間、室温で1時間、50～60℃で2時間撹拌した。反応終了後、反応液を放冷し、水 (50 ml)をいれ撹拌後、酢酸エチルで抽出した (20 ml×2)。有機相を合して水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン：酢酸エチル=2：1) で精製して、目的物を橙色結晶 (少量の不純物を含む) として得た。収量 0.8 g(48.2%)

mp 未測定

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.01 (3H, t, J=7.3 Hz), 1.7-1.9 (2H, m), 2.79 (2H, t, J=7.6 Hz), 6.96 (1H, d, J=9.3 Hz), 7.75 (1H, d, J=9.3 Hz), 8.19 (1H, d, J=9.4 Hz)

### 20 参考例 4

#### 2-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-スルホンアミドの合成



200 ml ナスフラスコに、2-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン(0.8 g, 4.1 mmol)およびジクロロエタン (10 ml)をいれ室温で撹

5 拌し、クロロスルホン酸 (0.54 g, 4.5 mmol)を一気に加え、4時間加熱還流下撹拌した。反応液を70℃付近まで冷却し、トリエチルアミン (0.5 g, 5 mmol)を一気に加え固体が溶解するまで撹拌した後、オキシ塩化リン (0.79 g, 5 mmol)を一気に加え、2時間加熱還流下撹拌した。反応終了後、反応液を放冷し、水 (50 ml)を加えて有機相を分取した。有機相を飽和食塩水で洗浄した後硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮し、残渣にアセトニトリル (10 ml)および28%アンモニア水 (4 ml)をいれ、室温で2時間撹拌した。反応終了後、水 (100 ml)を加え、希塩酸でpH=2位に調節し、生成している結晶を濾取、水およびクロロホルムで洗浄後、減圧下で乾燥して、目的物を淡褐色結晶として得た。収量 0.49 g(43.5%;3

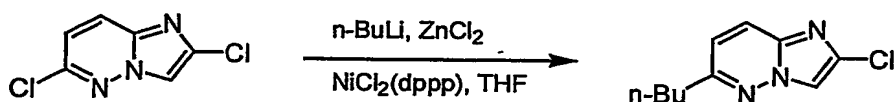
10 mp 174-5°C

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 0.96 (3H,t,J=7.4 Hz), 1.7-1.9 (2H,m), 2.8-3.0 (2H,m), 7.53 (1H,d,J=9.5 Hz), 7.82 (2H,brs), 8.19 (1H,d,J=9.4 Hz)

15 IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3377, 3324, 3189, 1545, 1364, 1322, 1187, 1166, 821, 680, 597

#### 参考例 5

6-n-ブチル-2-クロロイミダゾ [1, 2-b] ピリダジンの合成



20 塩化亜鉛(2.04 g, 15.0 mmol)を真空下、180℃で2時間乾燥を行った後、室温まで冷却して無水テトラヒドロフラン(20.0 mL)を加えた。氷冷下、n-ブチルリチウム(1.6M, 9.0 mL, 14.4 mmol)を約30分間で滴下した後、氷冷下30分間撹拌を続けて塩化n-ブチル亜鉛のテトラヒドロフラン溶液を調製した。一方、窒素雰囲気下2, 6-ジクロロイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン(1.88 g, 10.0 mmol)と [1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] ニッケル

25 (II) ジクロリド(0.16 g, 0.30 mmol)を無水テトラヒドロフラン(20.0 mL)に懸濁させた液を調製しておき、先に調製した塩化n-ブチル亜鉛のテトラヒドロフラン溶液を3~6℃を保ちながら30分間で滴下した。氷冷下15分間、室温下

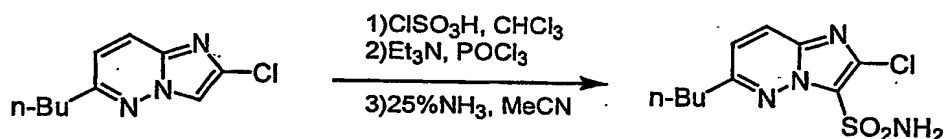
3時間攪拌した後、飽和食塩水に注ぎ希塩酸でpH 2とした。酢酸エチルで2回抽出した後、抽出液を合わせて無水硫酸マグネシウムで脱水して減圧下濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン=1：4）で精製して、目的物を淡黄色結晶として得た。収量2.03 g(96.8%)  
mp 61.0-63.0°C

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 0.96(3H, t,  $J=7.3$  Hz), 1.41(2H, tq,  $J=7.5, 7.3$  Hz), 1.73(2H, tt,  $J=7.8, 7.5$  Hz), 2.81(2H, t,  $J=7.8$  Hz), 6.96(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 7.74(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 7.79(1H, s).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3115, 3061, 1545, 1466, 1378, 1326, 1276, 817.

#### 参考例 6

6-*n*-ブチル-2-クロロイミダゾ[1, 2-*b*]ピリダジンを3-イルスルホンアミドの合成



6-*n*-ブチル-2-クロロイミダゾ[1, 2-*b*]ピリダジン(1.00 g, 4.77 mmol)をクロロホルム(10.0 mL)に溶かし室温下攪拌しながら、クロロスルホン酸(0.35 mL, 5.27 mmol)を滴下した。その混合物を5時間加熱還流したがTLCで原料残存を確認したのでクロロスルホン酸(0.35 mL, 5.27 mmol)を追加し更に4時間加熱還流を続けた。得られた懸濁液を室温まで放冷後、トリエチルアミン(2.50 mL, 17.9 mmol)とオキシ塩化リン(2.00 mL, 21.5 mmol)を加えて、再び4時間加熱還流を行った。室温まで冷やして水に注ぎクロロホルムで3回抽出した後、抽出液を合わせて無水硫酸マグネシウムで脱水して減圧下濃縮し暗赤色液体3.24 gを得た。この液体をアセトニトリル(10.0 mL)に溶かして、25%アンモニア水(5.00 g, 73.5 mmol)をアセトニトリル(15.0 mL)に溶かした溶液に氷冷下滴下した。氷冷下30分間、室温下1時間攪拌を続けた後、アセトニトリルを減圧下留去した。残渣に希塩酸を加えpH 2にした後、クロロホルムで2回抽出しクロロホルム層を合わせて無水硫酸マグネシウムで脱水して減圧下濃縮した。残

渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン＝1：1→クロロホルム：エタノール＝20：1）で精製して、目的化合物を白色結晶として得た。収量0.92 g(66.8%)

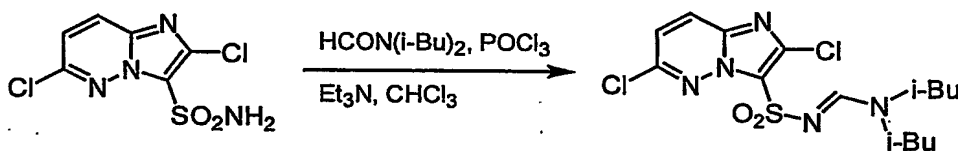
mp 165.5-166.5°C

5  $^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 0.93(3H, t,  $J=7.3$  Hz), 1.37(2H, tq,  $J=7.5, 7.3$  Hz), 1.72(2H, tt,  $J=7.9, 7.5$  Hz), 2.93(2H, t,  $J=7.9$  Hz), 7.53(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 7.80(2H, s), 8.18(1H, d,  $J=9.4$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3412, 3360, 3287, 3197, 1546, 1464, 1376, 1321, 1172.

# 10 参考例 7

N' - (2, 6-ジクロロイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン-3-イルスルホニル) -N, N-ジイソブチルホルムアミジンの合成



N, N-ジイソブチルホルムアミド(5.44 g, 34.5 mmol)をクロロホルム(25.0 mL)に溶かし氷-食塩バスで冷却しながら、オキシ塩化リン(3.22 mL, 34.5 mmol)を-2°C以下で滴下した。-2°C以下で30分間攪拌した後、2, 6-ジクロロイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン-3-イルスルホンアミド(6.15 g, 23.0 mmol)を加えた。-10°Cで10分間攪拌した後、トリエチルアミン(19.3 mL, 138 mmol)を5°C以下を保ちながら20分間で滴下した。0°C以下で1時間、室温で1時間攪拌した後、飽和重曹水に注ぎクロロホルムで5回抽出した。抽出液を合わせて無水硫酸マグネシウムで脱水し減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン＝1：1）で精製して、目的物を淡黄色結晶として得た。収量5.58 g(59.6%)

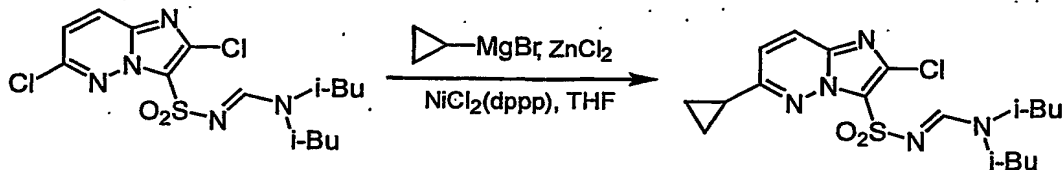
mp 151.0-154.0°C

15  $^1\text{H}$  NMR(CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 0.76(6H, d,  $J=6.7$  Hz), 0.97 (6H, d,  $J=6.7$  Hz), 1.90-2.10(2H, m), 3.23(2H, d,  $J=7.6$  Hz), 3.28(2H, d,  $J=7.7$  Hz), 7.26(1H, d,  $J=9.5$  Hz), 7.90(1H, d,  $J=9.5$  Hz), 8.51(1H, s).

25 IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1615, 1456, 1324, 1311, 1146, 910, 858, 654.

## 参考例 8

N' - (2-クロロ-6-シクロプロピルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン-3-イルスルホニル) -N, N-ジイソブチルホルムアミジンの合成



マグネシウム金属粉(0.27 g, 11.1 mmol)とヨウ素(5 mg)を混合し窒素雰囲気下、ドライヤーで加熱した後、室温まで戻し無水テトラヒドロフラン(15.0 mL)を加えた。この混合物を室温下攪拌しながら臭化シクロプロピル(1.33 g, 1.10 mmol)を28~33℃を保ちながら滴下した後、室温で30分間攪拌し続け淡黄灰色のシクロプロピルマグネシウムプロミドのテトラヒドロフラン溶液を調製した。一方、真空下180℃で4時間乾燥させた塩化亜鉛(1.50 g, 11.0 mmol)を窒素雰囲気下、無水テトラヒドロフラン(10.0 mL)に溶かして氷-食塩バスで0℃以下を保ちながら、先に調製したシクロプロピルマグネシウムプロミドのテトラヒドロフラン溶液を滴下した。-10℃付近で15分間攪拌した後、得られた懸濁液に[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)ジクロリド(0.27 g, 0.50 mmol)を粉末のまま加え、続けてN'-(2, 6-ジクロロイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン-3-イルスルホニル) -N, N-ジイソブチルホルムアミジン(2.03 g, 5.00 mmol)を無水テトラヒドロフラン(10.0 mL)に溶かした溶液を滴下した。-10℃で2時間、室温で16時間攪拌した後、飽和食塩水に注ぎ希塩酸でpH2にしてクロロホルムで4回抽出した。抽出液を合わせて無水硫酸マグネシウムで脱水して減圧濃縮した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:ヘキサン=1:1)で精製して、原料のN'-(2, 6-ジクロロイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン-3-イルスルホニル) -N, N-ジイソブチルホルムアミジンを0.64 g(31.5%)回収すると共に、目的物を淡黄色結晶として得た。収量0.94 g(45.7%)

mp 154.0-160.0℃

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ): 0.74(6H, d, J=6.7 Hz), 0.95(6H, d, J=6.7 Hz), 1.00-

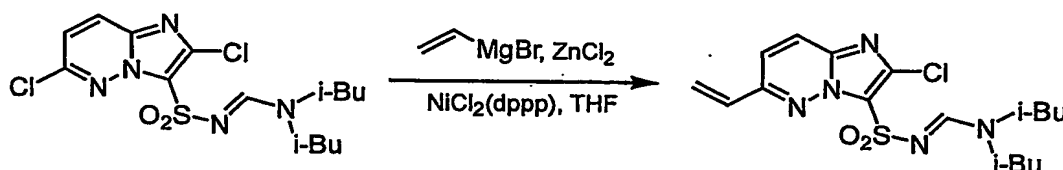
1.10(2H, m), 1.10-1.25(2H, m), 1.85-2.10(2H, m), 2.10-2.20(1H, m), 3.19(2H, d,  $J=7.5$  Hz), 3.28(2H, d,  $J=7.5$  Hz), 6.98(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 7.78(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 8.45(1H, s).

IR(Nujol)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1613, 1464, 1334, 1318, 1143, 909, 859, 661.

5

### 参考例 9

N' - (2-クロロ-6-エテニルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン-3-イルスルホニル) -N, N-ジイソブチルホルムアミジンの合成



10 参考例 9 のシクロプロピルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液の代わりに市販のビニルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液を用い、  
[1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] ニッケル (II) ジクロリドを原料の N' - (2, 6-ジクロロイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン-3-イルスルホニル) -N, N-ジイソブチルホルムアミジンに対して 3 mol% 使用し  
15 て同様の反応を行うことにより、目的化合物を淡黄色結晶として得た。収率 80.4%

mp 194.0-198.0°C

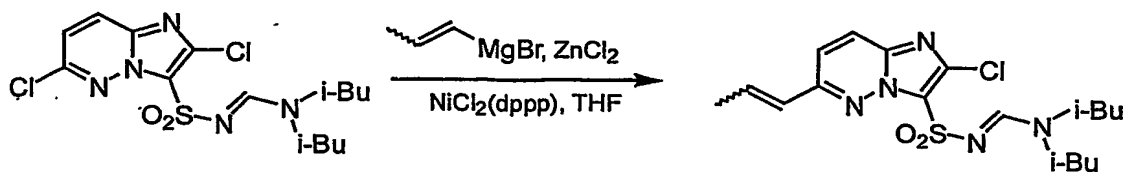
$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 0.71(6H, d,  $J=6.7$  Hz), 0.94(6H, d,  $J=6.6$  Hz), 1.85-2.10(2H, m), 3.17(2H, d,  $J=7.5$  Hz), 3.26(2H, d,  $J=7.7$  Hz), 5.77(1H, d,  $J=11.1$  Hz), 6.16(1H, d,  $J=17.8$  Hz), 6.82(1H, dd,  $J=17.8, 11.1$  Hz), 7.46(1H, d,  $J=9.5$  Hz), 7.89(1H, d,  $J=9.5$  Hz), 8.50(1H, s).

20

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1614, 1456, 1350, 1319, 1145, 913, 859, 664, 612.

### 参考例 10

25 N' - (2-クロロ-6-(1-プロペニル) イミダゾ [1, 2-b] ピリダジン-3-イルスルホニル) -N, N-ジイソブチルホルムアミジンの合成



参考例 9 のシクロプロピルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液の代わりに市販の 1-プロペニルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液を用い、[1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] ニッケル (II) ジクロリドを原料の N' - (2, 6-ジクロロイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン-3-イルスルホニル) -N, N-ジイソブチルホルムアミジンに対して 3 mol% 使用して同様の反応を行うことにより、E, Z 混合 (E : Z = 5 : 3) の目的化合物を淡黄色結晶として得た。収率 100%

mp E, Z 混合物の為未測定。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ : [E 体] 0.72(6H, d,  $J=6.6$  Hz), 0.94(6H, d,  $J=6.6$  Hz), 1.85-2.10(2H, m), 2.00(3H, dd,  $J=6.9, 1.5$  Hz), 3.17(2H, d,  $J=7.6$  Hz), 3.26(2H, d,  $J=7.7$  Hz), 6.51(1H, dq,  $J=16.0, 1.5$  Hz), 6.71(1H, dq,  $J=16.0, 6.9$  Hz), 7.35(1H, d,  $J=9.5$  Hz), 7.82(1H, d,  $J=9.5$  Hz), 8.50(1H, s).

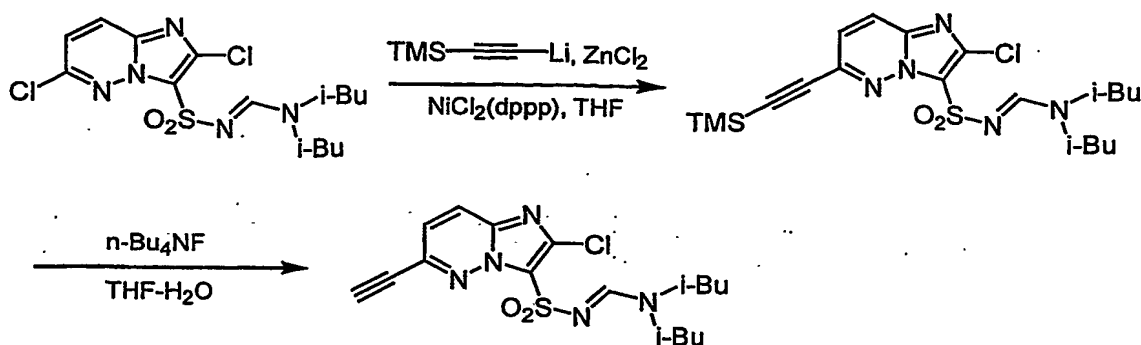
$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ : [Z 体] 0.72(6H, d,  $J=6.6$  Hz), 0.92(6H, d,  $J=6.6$  Hz), 1.85-2.10(2H, m), 2.21(3H, dd,  $J=7.3, 1.8$  Hz), 3.12(2H, d,  $J=7.5$  Hz), 3.25(2H, d,  $J=7.7$  Hz), 6.23(1H, dq,  $J=11.9, 7.3$  Hz), 6.40(1H, dq,  $J=11.9, 1.8$  Hz), 7.19(1H, d,  $J=9.5$  Hz), 7.85(1H, d,  $J=9.5$  Hz), 8.43(1H, s).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1609, 1456, 1351, 1319, 1144, 911.

#### 参考例 11

N' - (2-クロロ-6-エチニルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン-3-イルスルホニル) -N, N-ジイソブチルホルムアミジンの合成





(a) 参考例9のシクロプロピルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液の代わりにリチウム トリメチルシリルアセチリドのテトラヒドロフラン溶液を用い、[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン] ニッケル(II) ジクロリドを原料のN'-(2, 6-ジクロロイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホニル)-N, N-ジイソブチルホルムアミジンに対して3 mol%使用して同様の反応を行うことにより、N'-(2-クロロ-6-(トリメチルシリルエチニル)イミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホニル)-N, N-ジイソブチルホルムアミジンを淡黄色結晶として得た。収率 32.9%

mp 180.0-182.0°C

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ : 0.30(9H, s), 0.73(6H, d,  $J=6.7$  Hz), 0.97(6H, d,  $J=6.6$  Hz), 1.85-2.10(2H, m), 3.24(2H, d,  $J=7.6$  Hz), 3.27(2H, d,  $J=7.7$  Hz), 7.30(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 7.86(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 8.56(1H, s).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1614, 1455, 1339, 1314, 1302, 1140, 914, 864, 839.

(b) N'-(2-クロロ-6-(トリメチルシリルエチニル)イミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホニル)-N, N-ジイソブチルホルムアミジン(2.31 g, 4.63 mmol)をテトラヒドロフラン-水(10:1)の混合溶媒に溶かし氷冷下攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムフルオリド水和物(1.50 g, 5.04 mmol)を加えた。氷冷下20分間攪拌した後、テトラヒドロフランを減圧留去し、残留物を酢酸エチルに溶かした。酢酸エチル溶液を2回水洗した後、無水硫酸マグネシウムで脱水して減圧下濃縮乾固することにより目的物を淡黄色結晶として得た。収量1.96 g(100%)

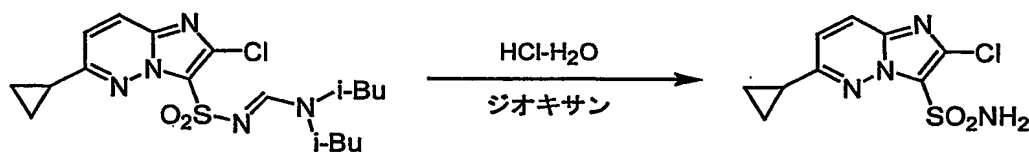
mp 166.0-167.5°C

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 0.68(6H, d,  $J=6.6$  Hz), 0.88(6H, d,  $J=6.6$  Hz), 1.85-2.10(2H, m), 3.19(2H, d,  $J=7.6$  Hz), 3.33(2H, d,  $J=7.6$  Hz), 4.94(1H, s), 7.68(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 8.30(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 8.45(1H, s).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3270, 2120, 1613, 1453, 1347, 1332, 1316, 1147, 870, 664.

### 参考例 1 2

2-クロロ-6-シクロプロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



N' - (2-クロロ-6-シクロプロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イルスルホニル) -N, N-ジイソブチルホルムアミジン(0.93 g, 2.26 mmol)をジオキサン(9.00 mL)に溶かして100℃で攪拌しながら、36%濃塩酸(9.0 mL, 107 mmol)を滴下した。100~105℃で15時間加熱攪拌した後、室温まで放冷して結晶が出るまで減圧下濃縮した。残留物に水(30.0 mL)を注ぎ結晶を完全に析出させた後、ろ過して結晶を水洗、メタノール洗浄して、目的物を白色結晶として得た。収量0.31 g(50.4%)

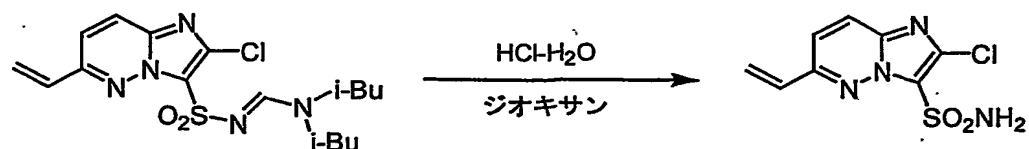
mp 194.0-196.0℃

NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.10-1.25(4H, m), 2.30-2.45(1H, m), 7.36(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 7.78(2H, brs), 8.12(1H, d,  $J=9.4$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3348, 3247, 1553, 1468, 1455, 1358, 1316, 1170, 908, 825, 662.

### 参考例 1 3

2-クロロ-6-エテニルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



参考例 1 3のN' - (2-クロロ-6-シクロプロピルイミダゾ[1, 2-

b] ピリダジーン-3-イルスルホニル)-N, N-ジイソブチルホルムアミジンの代わりにN'-(2-クロロ-6-エテニルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホニル)-N, N-ジイソブチルホルムアミジンを用いて同様の反応を行った。得られた結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム:メタノール=10:1)で精製して、目的物を白色結晶として得た。収率42.1%

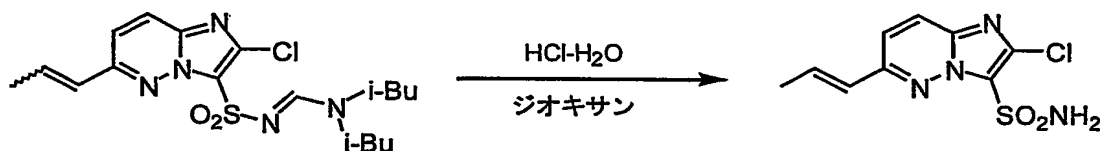
mp 229.0-233.0°C

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 5.87(1H, d, J=11.2 Hz), 6.50(1H, d, J=17.9 Hz), 6.86(1H, dd, J=17.9, 11.2 Hz), 7.89(2H, s), 7.96(1H, d, J=9.6 Hz), 8.26(1H, d, J=9.6 Hz).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3316, 3183, 1466, 1368, 1321, 1167.

#### 参考例 1 4

(E)-2-クロロ-6-(1-プロペニル)イミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの合成



参考例 1 3 のN'-(2-クロロ-6-シクロプロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホニル)-N, N-ジイソブチルホルムアミジンの代わりにE, Z混合物のN'-(2-クロロ-6-(1-プロペニル)イミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホニル)-N, N-ジイソブチルホルムアミジンを用いて同様の反応を行った。得られた結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム:メタノール=20:1)で精製して、目的物を白色結晶として得た。収率70.1%

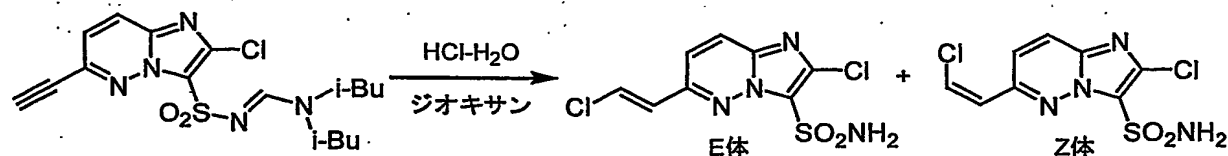
mp 225.0-229.0°C

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 1.98(3H, dd, J=6.8, 1.7 Hz), 6.71(1H, dq, J=16.0, 1.7 Hz), 7.01(1H, dq, J=16.0, 6.8 Hz), 7.83(2H, s), 7.84(1H, d, J=9.5 Hz), 8.19(1H, d, J=9.6 Hz).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3323, 3179, 1662, 1550, 1466, 1360, 1325, 1173.

## 参考例 1 5

2-クロロ-6-(2-クロロエチニル)イミダゾ[1,2-b]ピリダジ  
ン-3-イルスルホンアミドの合成



5 参考例 1 3 の N' - (2-クロロ-6-シクロプロピルイミダゾ[1,2-  
b]ピリダジン-3-イルスルホニル) -N, N-ジイソブチルホルムアミジン  
の代わりに N' - (2-クロロ-6-エチニルイミダゾ[1,2-b]ピリダジ  
ン-3-イルスルホニル) -N, N-ジイソブチルホルムアミジンを用いて同様  
10 の反応を行った。得られた結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エ  
チル：ヘキサン=1：1）で精製して、目的物の E 体、Z 体それぞれを白色結晶  
として得た。E 体の収率 7.5%、Z 体の収率 72.4%

E 体の物性値

mp >240°C(decomp)

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 7.37(1H, d, J=13.8 Hz), 7.82(1H, d, J=9.6 Hz),

15 7.91(1H, d, J=13.8 Hz), 7.93(2H, brs), 8.29(1H, d, J=9.6 Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3329, 3182, 1616, 1467, 1361, 1324, 1169, 945.

Z 体の物性値

mp 197.0-200.0°C

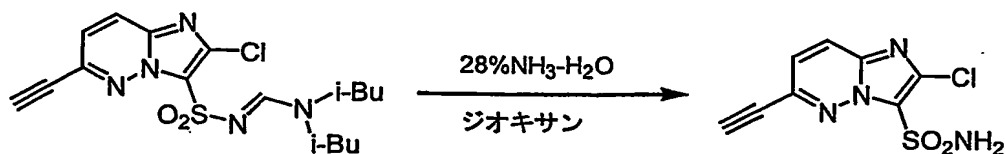
$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 7.14(1H, d, J=8.3 Hz), 7.20(1H, d, J=8.3 Hz), 7.83(2H,

20 brs), 8.06(1H, d, J=9.6 Hz), 8.33(1H, d, J=9.6 Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3370, 3260, 1632, 1465, 1364, 1308, 1187, 1164, 842.

## 参考例 1 6

2-クロロ-6-エチニルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスル  
25 ホンアミドの合成



N' - (2-クロロ-6-エチニルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン-3-イルスルホニル) -N, N-ジイソブチルホルムアミジン(792 mg, 2.00 mmol) をジオキサン(10.0 mL)に懸濁させ室温下攪拌しながら、28%アンモニア水(4.00 g, 65.8 mmol)を滴下した。室温で3日間攪拌した後、濃縮してアンモニアを除き濃塩酸でpH 1とした。水を加えて希釈した後、酢酸エチルで抽出して、抽出液を無水硫酸マグネシウムで脱水し減圧濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:ヘキサン=1:1)で精製して、目的物を淡黄色結晶として得た。収量71 mg(13.8%)

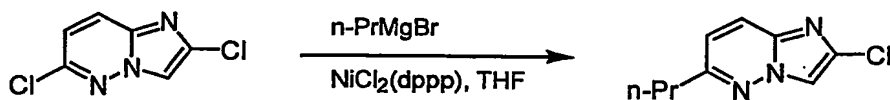
mp >234°C(dec.)

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 4.92(1H, s), 7.69(1H, d, J=9.4 Hz), 8.02(2H, brs), 8.32(1H, d, J=9.4 Hz).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3359, 3294, 3242, 2123, 1464, 1356, 1312, 1170.

#### 参考例 17

2-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジンの合成



窒素気流下、テトラヒドロフラン(80.0 ml)に、2, 6-ジクロロイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン(10.0 g, 53.2 mmol)、[1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] ニッケル (II) ジクロリド(0.43 g, 0.80 mmol)を加え氷冷下、n-プロピルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液(2M, 31.9 ml, 63.8 mmol)を60分かけてゆっくり滴下した。氷冷下、10分間攪拌後、反応混合液を室温まで戻し、室温下2時間攪拌した。反応混合物に冷水(700 ml)を加え、濃塩酸で酸性とした後、析出した固体をろ取し、不溶の固体を希塩酸、ついで水で洗浄した。一方、ろ液を酢酸エチルで抽出、抽出液を合し、希塩酸、飽和食塩水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、濃縮した。濃縮残渣とろ取した固

体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン＝3：7）で精製し、目的物を白色結晶として得た。収量9.21 g(88.5%)

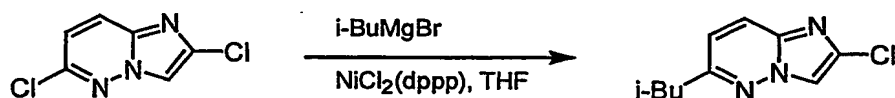
mp 73.9-80.0°C

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.01(3H, t, J=7.4 Hz), 1.78(2H, m), 2.79(2H, t, J=7.6 Hz), 6.96(1H, d, J=9.3 Hz), 7.75(1H, d, J=9.3 Hz), 7.80(1H, s).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3122, 1466, 1377, 1314, 1302.

### 参考例 18

2-クロロ-6-イソブチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンの合成



参考例 17 の n-プロピルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液の代わりにイソブチルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液を用いて同様の反応を行った。得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン＝1：4）で精製して、目的物を淡黄色結晶として得た。収量1.27 g(60.6%)

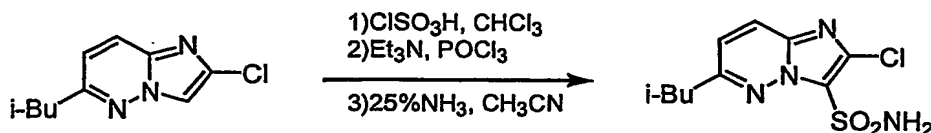
mp 71.0-72.5°C

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ): 0.98(6H, d, J=6.6 Hz), 2.09(1H, m), 2.68(2H, d, J=7.3 Hz), 6.94(1H, d, J=9.3 Hz), 7.75(1H, d, J=9.3 Hz), 7.81(1H, s).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3126, 3059, 1545, 1466, 1369, 1331, 1320, 1279, 803.

### 参考例 19

2-クロロ-6-イソブチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



参考例 6 の 2-クロロ-6-n-ブチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンの代わりに2-クロロ-6-イソブチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンを用いて同様の反応を行った。得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフ

イー（酢酸エチル：ヘキサン＝１：１）で精製して、目的物を白色結晶として得た。収量１.１２ｇ（６４.０％）

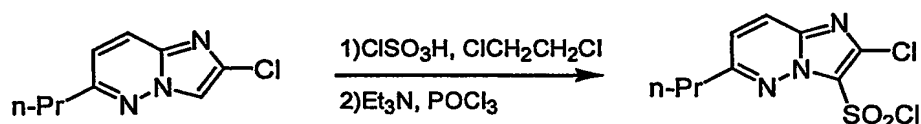
mp 168.0-169.5°C

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 0.93(6H, d,  $J=6.6$  Hz), 2.14(1H, m), 2.82(2H, d,  $J=7.4$  Hz), 7.51(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 7.80(2H, s), 8.19(1H, d,  $J=9.4$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3316, 3180, 3117, 1548, 1469, 1362, 1336, 1321, 1200, 1173, 849, 678.

#### 参考例 20

２-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホニルクロリドの合成



２-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン(5.00 g, 25.6 mmol)を１，２-ジクロロエタン(30.0 ml)に溶解し、室温下クロロスルホン酸(3.40 ml, 51.1 mmol)を添加した。８．５時間加熱還流後、室温まで冷却しトリエチルアミン(7.84 ml, 56.2 mmol)及びオキシ塩化リン(5.24 ml, 56.2 mmol)を加え４時間加熱還流した。反応混合液に冷水を加えクロロホルムで抽出した。抽出液を合し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン＝３：７）で精製し、目的物を淡黄色結晶として得た。収量７.４０ｇ（９８.４％）

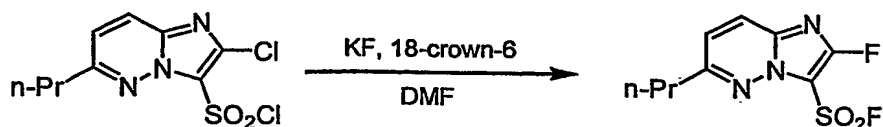
mp 94.2-95.5°C

$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.06(3H, t,  $J=7.4$  Hz), 1.88(2H, m), 2.99(2H, t,  $J=7.6$  Hz), 7.36(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 7.95(1H, d,  $J=9.4$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1464, 1436, 1386, 1314, 1166, 620, 573, 562, 550.

#### 参考例 21

２-フルオロ-6-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホニルフルオリドの合成



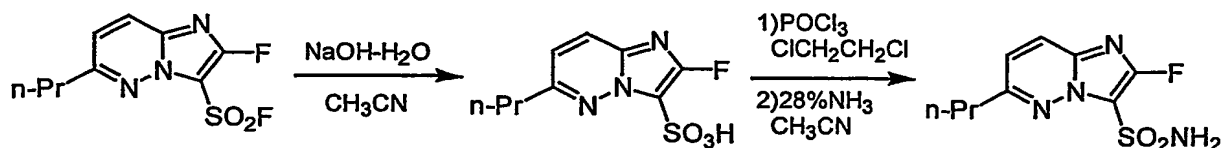
乾燥フッ化カリウム(7.30 g, 130 mmol)、18-クラウン-6 (1.33 g, 5.03 mmol)および2-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホニルクロリド(7.40 g, 25.2 mmol)をDMF(100 ml)中で3時間加熱還流させた後、室温で終夜放置した。反応混合物を減圧下濃縮し、濃縮残渣に冷水を加えクロロホルムで抽出した。抽出液を合し無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル：ヘキサン=3：7)で精製したところ、未反応の原料を含む混合物が5.28 g得られた。そこで、乾燥フッ化カリウム(7.30 g, 130 mmol)、18-クラウン-6 (1.22 g, 4.61 mmol)および反応混合物 5.28 g をDMF(50.0 ml)中で5時間加熱還流させた後、150℃で終夜攪拌した。冷却後、反応混合物を減圧下、濃縮し、濃縮残渣に冷水を加え、クロロホルムで抽出した。抽出液を合し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、濃縮した後、濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル：ヘキサン=3：7)で精製し、目的物を白色結晶として得た。収量2.02 g(30.7%)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ : 1.05(3H, t,  $J=7.3$  Hz), 1.85(2H, m), 2.95(2H, t,  $J=7.7$  Hz), 7.37(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 7.93(1H, d,  $J=9.4$  Hz).

$\text{IR}(\text{Nujol}, \text{cm}^{-1})$ : 1538, 1434, 1310, 1240, 1220, 1188, 799, 765, 695, 613, 595.

## 参考例 2 2

2-フルオロ-6-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



(a) 2-フルオロ-6-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホニルフルオリド(1.00 g, 3.83 mmol)をアセトニトリル(20.0 ml)に希釈し、水(8.0 ml)に溶解した水酸化ナトリウム(0.23 g, 5.75 mmol)を加え、



室温下4時間攪拌した。反応が完結していなかったため、水酸化ナトリウム(0.08 g, 2.00 mmol)を追加し、室温下1時間攪拌した。反応混合液を減圧下濃縮し、濃縮残渣に水を加え、濃塩酸で酸性とした。濃縮残渣にアセトンを加え、不溶の固体をろ過して除去した後、ろ液を減圧下濃縮し2-フルオロ-6-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イルスルホン酸を含む黄褐色油状物を1.18 g得た。

(b) 2-フルオロ-6-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イルスルホン酸を含む油状物(1.18 g)を1, 2-ジクロロエタン(5.0 ml)に溶解し、室温下、オキシ塩化リン(0.70 ml, 7.66 mmol)を加え4時間加熱還流した。反応が完結していなかった為、オキシ塩化リン(0.70 ml, 7.66 mmol)を追加し更に2時間加熱還流した。反応混合液を冷却し、冷水を加えクロロホルムで抽出した。抽出液を合し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、濃縮した。濃縮残渣をアセトニトリル(2.0 ml)に希釈し、氷冷下28%アンモニア水(8.0 ml)のアセトニトリル(5.0 ml)溶液に滴下し、室温下3時間攪拌した。反応混合液に水を加え希釈した後、濃塩酸を滴下し酸性とした。析出した固体をろ取、水洗し、固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(アセトン:クロロホルム=2:5)で精製し、目的物を淡黄白色結晶として得た。収量0.33 g (33.4%)

mp 147.8-148.0°C

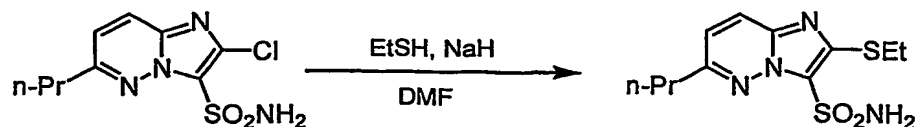
$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 0.97(3H, t,  $J=7.4$  Hz), 1.76(2H, m), 2.89(2H, t,  $J=7.7$  Hz), 7.56(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 7.84(2H, s), 8.19(1H, d,  $J=9.4$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3318, 1540, 1465, 1412, 1351, 1305, 1170, 609.

$^{19}\text{F}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): -114.3

### 参考例 23

2-エチルチオ-6-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



水素化ナトリウム(60%, 0.73 g, 18.2 mmol)をDMF(10.0 ml)に氷冷下懸濁さ

せ、エタンチオール(1.35 ml, 18.2 mmol)を滴下し、0℃で2時間攪拌した。2-クロロ-6-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミド(1.00 g, 3.64 mmol)を加え、110℃で2.5時間加熱攪拌した。放冷後、反応混合液に水を加え希釈した後、濃塩酸を滴下し酸性とした。析出した固体をろ取、水洗後、固体をクロロホルム-酢酸エチルの混合溶液に懸濁させ、不溶の固体をろ取、固体をクロロホルムで洗浄し、目的物を灰色結晶として得た。

収量0.45 g(41.2%)

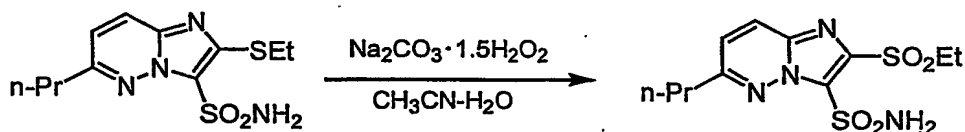
mp 175.9-177.2℃

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 0.95(3H, t, J=7.4 Hz), 1.34(3H, t, J=7.3 Hz), 1.75(2H, m), 2.87(2H, t, J=7.7 Hz), 3.19(2H, q, J=7.3 Hz), 7.41 (1H, d, J=9.3 Hz), 7.56(2H, s), 8.12(1H, d, J=9.3 Hz).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3309, 3188, 3059, 1466, 1430, 1348, 1325, 1165, 599.

#### 参考例 2 4

2-エチルスルホニル-6-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



2-エチルチオ-6-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミド(0.30 g, 1.00 mmol)をアセトニトリル(1.0 ml)、水(4.0 ml)に懸濁させ、45℃で過炭酸ナトリウム(有効酸素濃度12.2%, 0.33 g, 2.50 mmol)を加え、50~60℃で2.5時間攪拌した。反応混合液を水にあげ、希塩酸で酸性にし、析出してきた不溶の固体をろ取、水洗して、目的物を白色結晶として得た。収量0.25 g(75.3%)

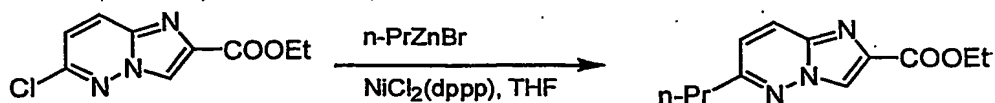
mp 232.3-233.0℃

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 0.97(3H, t, J=7.3 Hz), 1.21(3H, t, J=7.3 Hz), 1.78(2H, m), 2.96(2H, t, J=7.7 Hz), 3.62(2H, q, J=7.3 Hz), 7.62 (1H, d, J=9.4 Hz), 7.96(2H, s), 8.37(1H, d, J=9.4 Hz).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3354, 3269, 1464, 1351, 1318, 1166, 1137, 743, 711, 452.

## 参考例 2 5

エチル 6-*n*-プロピルイミダゾ [1, 2-*b*] ピリダジン-2-イルカルボキシレートの合成



窒素気流下、テトラヒドロフラン(8.0 ml)に、エチル 6-クロロイミダゾ [1, 2-*b*] ピリダジン-2-イルカルボキシレート(1.00 g, 4.43 mmol)、  
[1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] ニッケル (II) ジクロリド (0.24 g, 0.44 mmol)を加え氷冷下攪拌しながら、臭化 *n*-プロピル亜鉛のテトラ  
ヒドロフラン溶液(0.5M, 13.3 ml, 6.65 mmol)を滴下した。氷冷下で20分間、  
室温下で0.5時間攪拌した後、反応混合物に冷水(50.0 ml)を加え、希塩酸で  
酸性とした。酢酸エチルで抽出し抽出液を合し、希塩酸、飽和食塩水で洗浄した。  
得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、濃縮した。濃縮残渣をシリ  
カゲルカラムクロマトグラフィー (アセトン:ヘキサン=1:3)で精製し、  
目的物を白色結晶として得た。収量0.77 g(74.8%)

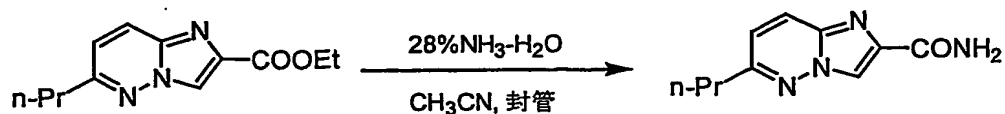
mp 54.0-54.5°C

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.02(3H, t, J=7.4 Hz), 1.44(3H, t, J=7.1 Hz), 1.80(2H, m),  
2.81(2H, t, J=7.6 Hz), 4.47(2H, q, J=7.1 Hz), 7.00 (1H, d, J=9.5 Hz), 7.90(1H, d,  
J=9.5 Hz), 8.43(1H, s).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3121, 1716, 1541, 1306, 1238, 1228, 1195.

## 参考例 2 6

6-*n*-プロピルイミダゾ [1, 2-*b*] ピリダジン-2-イルカルボキシアミドの合成



エチル 6-*n*-プロピルイミダゾ [1, 2-*b*] ピリダジン-2-イルカル  
ボキシレート(4.90 g, 21.0 mmol)をアセトニトリル(7.0 ml)に希釈し、28%ア

ンモニア水(10.0 ml)を加え、封管中 100℃で7時間攪拌した。室温まで冷却後、反応混合液に水(20.0 ml)を加え希釈した後、不溶の固体をろ取、水洗し、目的物を白色結晶として得た。収量3.39 g(79.0%)

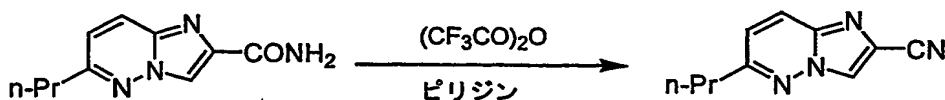
mp 223.5-224.2℃

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.02(3H, t, J=7.4 Hz), 1.79(2H, m), 2.81(2H, t, J=7.6 Hz), 5.64(1H, brs), 7.01 (1H, d, J=9.4 Hz), 7.21(1H, brs), 7.81(1H, d, J=9.4 Hz), 8.43(1H, s).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3437, 3175, 3104, 1632, 1542, 1319, 1294, 812, 682.

#### 参考例 27

6-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-2-イルカルボニトリルの合成



6-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-2-イルカルボキシアミド(3.38 g, 16.5 mmol) をピリジン(10.0 ml)に溶解し、氷冷下攪拌しながらトリフルオロ酢酸無水物(3.51 ml, 24.8 mmol)を加え、氷冷下0.5時間、室温下0.5時間攪拌した。反応混合液に水、濃塩酸を加え酸性とした後、不溶の固体をろ過して固体と水溶液に分けた。固体をエーテルに懸濁させ攪拌した後、不溶物を除きエーテル抽出液を得た。水溶液を食塩で飽和させた後、酢酸エチルで抽出して酢酸エチル抽出液を得た。エーテル抽出液と酢酸エチル抽出液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:クロロホルム=2:5)で精製して、目的物を白色結晶として得た。収量2.41 g(78.2%)

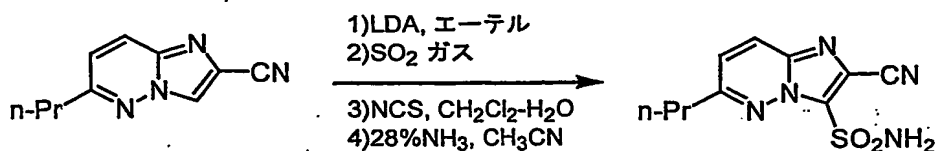
mp 81.8-82.4℃

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.02(3H, t, J=7.4 Hz), 1.80(2H, m), 2.83(2H, t, J=7.6 Hz), 7.08(1H, d, J=9.4 Hz), 7.88(1H, d, J=9.4 Hz), 8.30(1H, s).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3108, 2235, 1544, 1466, 1326, 1292, 1132, 984, 818.

#### 参考例 28

2-シアノ-6-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジンの3-イルスルホンアミドの合成



リチウム ジイソプロピルアミドのヘプタン-テトラヒドロフラン-エチルベンゼン溶液 (2.0M, 3.22 ml, 6.44 mmol) をエーテル (30.0 ml) に希釈し、  
 5 0℃以下で6-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-2-イルカルボニトリル (1.00 g, 5.37 mmol) のエーテル (20.0 ml) 溶液を12分間で滴下し、  
 -60℃で1.5時間攪拌した。未反応の原料が溶けずに残存していたのでテトラヒドロフラン (20.0 ml) を加え、-60℃で1.5時間攪拌した。反応混合液  
 10 0.5時間かけて吹き込み、-60℃以下で20分攪拌し、その後ゆっくり0℃  
 まで昇温した。析出した固体をろ取し、固体をエーテルで洗浄した。得られた固  
 体を氷冷下、ジクロロメタン (20.0 ml)、水 (20.0 ml) で溶解したN-クロロコハ  
 ク酸イミド (1.15 g, 8.59 mmol) 溶液に添加し、氷冷下1時間攪拌した。有機層  
 を分離し、水層をクロロホルムで抽出した。有機層を合し、無水硫酸マグネシウ  
 15 ムで乾燥、ろ過した後、ろ液を濃縮した。濃縮残渣をアセトニトリル (10.0 ml)  
 に希釈し、氷冷下、28%アンモニア水 (2.0 ml) を加え、同温度で0.5時間攪  
 拌した。反応混合液を濃縮後、水を加え、不溶の固体をろ取、固体を水で洗浄し  
 た。得られた固体をクロロホルムで洗浄して、目的物を白色結晶として得た。収  
 量0.20 g (14.0%)

20 mp 237.4-243.8℃

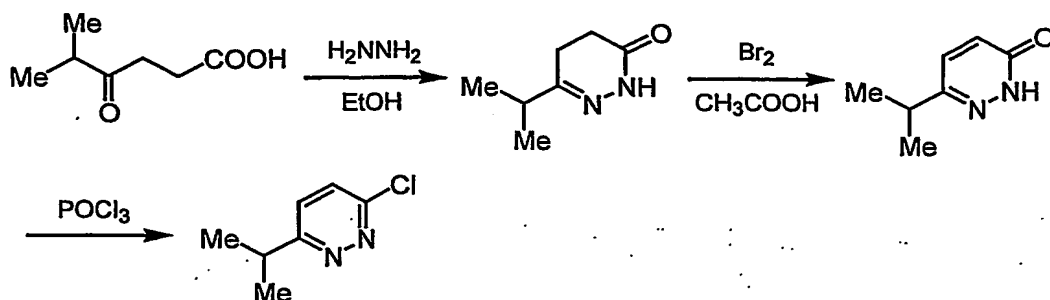
<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 0.97(3H, t, J=7.3 Hz), 1.78(2H, m), 2.82(2H, t, J=7.7 Hz), 7.64(1H, d, J=9.6 Hz), 8.20(2H, brs), 8.33(1H, d, J=9.6 Hz).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3316, 3185, 2243, 1550, 1464, 1361, 1175, 606.

25 参考例 29

3-クロロ-6-イソプロピルピリダジンの合成

40



(a) 5-メチル-4-オキソヘキサン酸(3.60 g, 25.0 mmol)と無水ヒドラジン(0.80 g, 26.0 mmol)をエタノール(36.0 ml)中で3時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮した後、残渣にヘキサンを加えて結晶を析出させ、結晶をろ取して4,5-ジヒドロ-6-イソプロピル-3(2H)-ピリダジノンを結晶として得た。収量3.10 g

(b) 4,5-ジヒドロ-6-イソプロピル-3(2H)-ピリダジノン(3.10 g)を酢酸(30.0 ml)に溶かし100℃で加熱攪拌しながら臭素(3.50 g, 22.0 mmol)を10分間で滴下した。1時間加熱還流した後、酢酸を減圧留去して、残渣に水(100 ml)を加え酢酸エチルで5回抽出した。抽出液を合わせて無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮して6-イソプロピル-3(2H)-ピリダジノンの粗生成物を得た。収量3.30 g

(c) 6-イソプロピル-3(2H)-ピリダジノン(3.30 g)とオキシ塩化リン(15.0 ml)を1時間加熱還流した。過剰のオキシ塩化リンを留去した後、残留物に氷水(200 ml)を加え、20%水酸化ナトリウム水溶液でpH 6とした。酢酸エチルで3回抽出した後、抽出液を合わせて無水硫酸マグネシウムで乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:クロロホルム=1:2)で精製して目的物を淡赤色結晶として得た。収量1.60 g(5-メチル-4-オキソヘキサン酸を基準として40.8%)

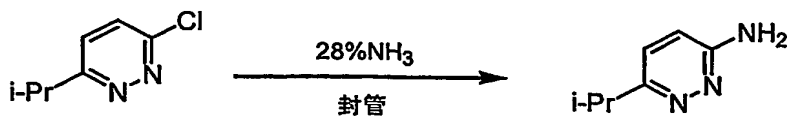
mp 32-33℃

$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.35-1.40(6H, m), 3.33(1H, sept,  $J=7.0$  Hz), 7.34(1H, d,  $J=8.8$  Hz), 7.44(1H, d,  $J=8.8$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1572, 1540, 1409, 1167, 1149, 1069, 1041, 854, 790.

参考例 30

## 3-アミノ-6-イソプロピルピリダジンの合成



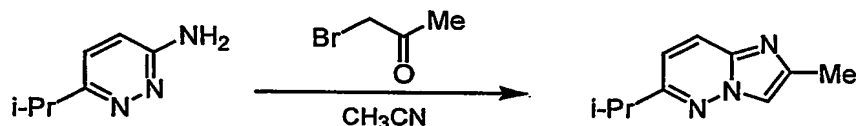
3-クロロ-6-イソプロピルピリダジン(1.60 g, 10.2 mmol)と28%アンモニア水(15.0 ml)を封管反応器に入れ140℃で24時間、165℃で25時間加圧下で加熱攪拌した。反応液を放冷後、水(30.0 ml)に注ぎpH9に調節し、酢酸エチルで3回抽出した。抽出液を合わせて無水硫酸ナトリウムで乾燥、減圧濃縮して粗結晶を得た。この結晶をジイソプロピルエーテル-ヘキサンを加えて洗浄しながらろ過して、目的物を淡褐色結晶として得た。収量0.41 g(29.3%) mp 131-132℃

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ : 1.30(6H, d,  $J=7.0$  Hz), 3.17(1H, sept,  $J=7.0$  Hz), 4.69(2H, brs), 6.72(1H, d,  $J=9.1$  Hz), 7.12(1H, d,  $J=9.1$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3312, 3139, 1645, 1608, 1555, 1056, 850, 840, 651.

## 参考例 3 1

## 6-イソプロピル-2-メチルイミダゾ[1,2-b]ピリダジンの合成



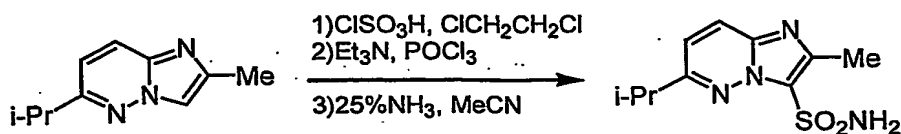
3-アミノ-6-イソプロピルピリダジン(0.41 g, 2.99 mmol)とプロモアセトン(0.53 g, 3.10 mmol)をアセトニトリル(5.0 ml)と混合し6時間過熱還流した。反応終了後、反応液に水(20.0 ml)を注ぎ、20%水酸化ナトリウム水溶液でpH9に調節した。酢酸エチルで2回抽出後、抽出液を合わせて無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:クロロホルム=1:1)で精製して目的物を褐色オイルとして得た。収量0.30 g(57.2%)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ : 1.33(6H, d,  $J=7.0$  Hz), 2.48(3H, d,  $J=0.8$  Hz), 3.09(1H, sept,  $J=7.0$  Hz), 6.90(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 7.65-7.67(1H, m), 7.74(1H, d,  $J=9.4$  Hz).

IR(Neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1539, 1327, 1289, 1123, 1084, 1042, 989, 815, 727.

## 参考例 3 2

6-イソプロピル-2-メチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イル  
スルホンアミドの合成



参考例 4 の 2-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンの  
の代わりに 6-イソプロピル-2-メチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンを  
用いて同様の反応を行い、目的物を淡褐色結晶として得た。収率 27.6%

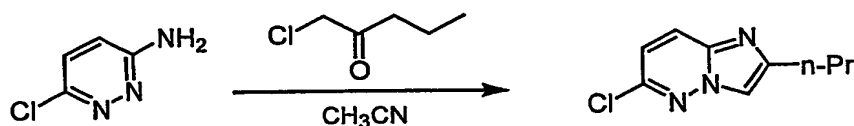
mp 199-200°C

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 1.32(6H, d, J=6.9 Hz), 2.57(3H, s), 3.2-3.4(1H, m),  
7.44(2H, brs), 7.47(1H, d, J=9.5 Hz), 8.11(1H, d, J=9.5 Hz).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3338, 3067, 1543, 1347, 1332, 1162, 1047, 828, 763, 740, 606.

## 参考例 3 3

6-クロロ-2-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンの合成



参考例 3 1 の 3-アミノ-6-イソプロピルピリダジンの代わりに 3-アミノ  
-6-クロロピリダジンをうい、プロモアセトンの代わりに 1-クロロ-2-ペ  
ンタノンを用いて同様の反応を行い粗生成物を得た。これをシリカゲルカラムク  
ロマトグラフィー (酢酸エチル: クロロホルム = 1 : 2) で精製して、目的物を  
肌色結晶として得た。収率 43.7%

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.00(3H, t, J=7.4 Hz), 1.7-1.9(2H, m), 2.79(2H, t, J=7.6  
Hz), 6.99(1H, d, J=9.4 Hz), 7.71(1H, s), 7.80(1H, d, J=9.4 Hz).

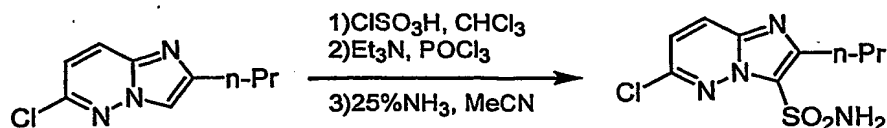
IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1608, 1518, 1455, 1328, 1286, 1133, 1091, 987, 940, 818, 764,  
708, 603, 508.

## 参考例 3 4

6-クロロ-2-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イル



## スルホンアミドの合成



参考例 6 の 2-クロロ-6-n-ブチルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジンの代わりに 6-クロロ-2-n-プロピルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジンを用いて同様の反応を行い、目的物を白色結晶として得た。収率 45.1%

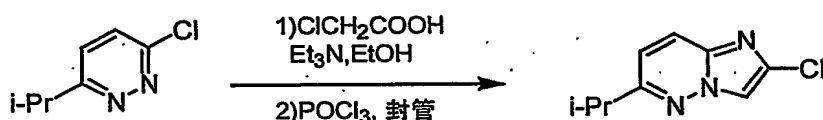
5 mp 155-156°C(dec.)

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 0.94(3H, t, J=7.3 Hz), 1.7-1.8(2H, m), 2.98(2H, t, J=7.4 Hz), 7.59(1H, d, J=9.5 Hz), 7.75(2H, brs), 8.30(1H, d, J=9.5 Hz).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3404, 3259, 1524, 1359, 1298, 1180, 1164, 1142, 818, 737, 612.

## 10 参考例 3 5

2-クロロ-6-イソプロピルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジンの合成



クロロ酢酸(0.32 g, 3.3 mmol)、トリエチルアミン(0.33 g, 3.3 mmol)、エタノール(5.0 ml)及び水(5.0 ml)を混合し室温下攪拌しながら、3-アミノ-6-イソプロピルピリダジン(0.45 g, 3.28 mmol)を加え 80~90°C で 5 時間加熱攪拌した後、反応液を濃縮乾固した。得られた固体とオキシ塩化リン(5.0 ml)を封管反応器中 150°C で 12 時間攪拌した。室温まで放冷後、40~50°C の水(50.0 ml)に注ぎ過剰のオキシ塩化リンを分解させた。20%水酸化ナトリウム水溶液で pH 7 に調節した後、酢酸エチルで 3 回抽出し、抽出液を合わせて無水硫酸マグネシウムで乾燥し濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:クロロホルム=1:2)で精製して、目的物を淡黄色結晶として得た。収量 0.15 g(23.4%)

20 mp 69-71°C

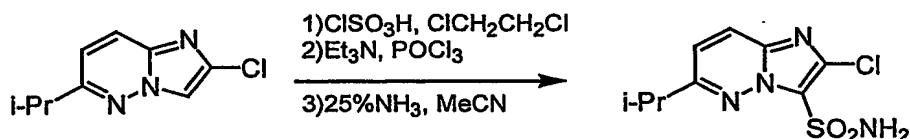
<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.34(6H, d, J=7.0 Hz), 3.11(1H, sept, J=7.0 Hz), 6.99(1H, d, J=9.4 Hz), 7.75-7.8(2H, m).

25 IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3128, 3050, 1545, 1347, 1327, 1306, 1275, 1257, 1192, 1140,

1088, 1044, 961.

## 参考例 3 6

2-クロロ-6-イソプロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イル  
スルホンアミドの合成



参考例 4 の 2-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンの  
代わりに 2-クロロ-6-イソプロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンを  
用いて同様の反応を行い、目的物を淡褐色結晶として得た。収率 28.5%

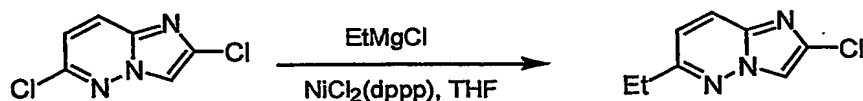
mp 179-180°C(dec.)

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.33(6H, d,  $J=6.9$  Hz), 3.28(1H, sept,  $J=6.9$  Hz),  
7.61(1H, d,  $J=9.5$  Hz), 7.77(2H, brs), 8.21(1H, d,  $J=9.5$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3347, 1549, 1460, 1379, 1366, 1357, 1331, 1317, 1254, 1174,  
1166, 1069, 1036, 903, 826.

## 参考例 3 7

2-クロロ-6-エチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンの合成



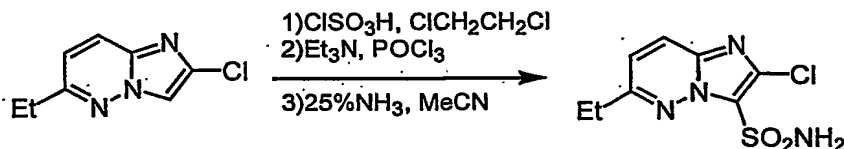
参考例 3 のプロピルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液の代わり  
にエチルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液を用いて同様の反応を  
行い、目的物を淡黄色結晶として得た。収率 66.2%

$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.35(3H, t,  $J=7.6$  Hz), 2.85(2H, q,  $J=7.6$  Hz), 6.97(1H, d,  
 $J=9.3$  Hz), 7.75(1H, d,  $J=9.3$  Hz), 7.80(1H, s).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3121, 3058, 1544, 1471, 1318, 1280, 1262, 1189, 1142, 1121,  
1059, 983, 953, 822.

## 参考例 3 8

2-クロロ-6-エチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



参考例 4 の 2-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンの代わりに 2-クロロ-6-エチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンを用いて同様の反応を行い、目的物を淡褐色結晶として得た。収率74.1%

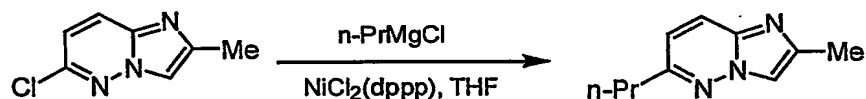
mp 204-205°C

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.31(3H, t,  $J=7.6$  Hz), 2.95(2H, q,  $J=7.6$  Hz), 7.54(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 7.82(2H, brs), 8.19(1H, d,  $J=9.4$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3317, 3211, 1365, 1356, 1325, 1172, 829, 668.

## 参考例 3 9

2-メチル-6-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンの合成



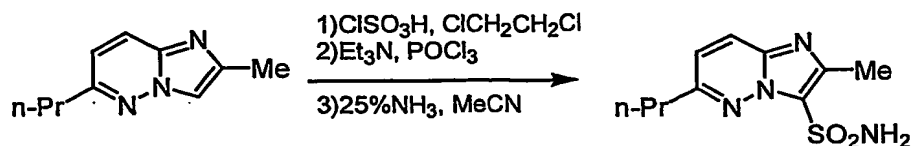
参考例 1 のエチルマグネシウムブロミドのエーテル溶液の代わりに n-プロピルマグネシウムクロリドのエーテル溶液を用い、溶媒をエーテルとテトラヒドロフランの混合溶媒からテトラヒドロフラン溶媒に代えて同様の反応を行い、目的物を淡赤色油状物として得た。収率19.1%

$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.00(3H, t,  $J=7.4$  Hz), 1.7-1.9(2H, m), 2.48(3H, d,  $J=0.7$  Hz), 2.77(2H, t,  $J=7.5$  Hz), 6.85(1H, d,  $J=9.2$  Hz), 7.66(1H, d,  $J=0.7$  Hz), 7.72(1H, d,  $J=9.2$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2961, 1541, 1464, 1326, 1296, 1153, 1124, 989, 816, 726.

## 参考例 4 0

2-メチル-6-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



参考例 4 の 2-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジンの代わりに 2-メチル-6-n-プロピルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジンを用いて同様の反応を行い、目的物を淡褐色結晶として得た。収率14.6%

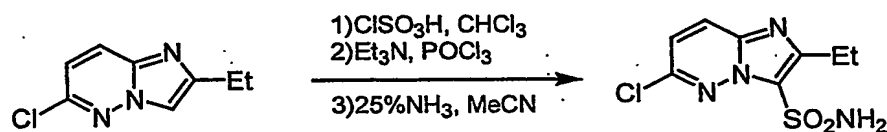
mp 178-179°C(dec.)

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 0.96(3H, t,  $J=7.3$  Hz), 1.7-1.9(2H, m), 2.56(3H, s), 2.8-2.9(2H, m), 7.39(1H, d,  $J=9.3$  Hz), 7.46(2H, brs), 8.08(1H, d,  $J=9.3$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3384, 3327, 1543, 1508, 1420, 1348, 1327, 1309, 1162, 827.

#### 参考例 4 1

10 6-クロロ-2-エチルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



参考例 6 の 2-クロロ-6-n-ブチルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジンの代わりに 6-クロロ-2-エチルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジンを用いて同様の反応を行い、目的物を白色結晶として得た。収率11.5%

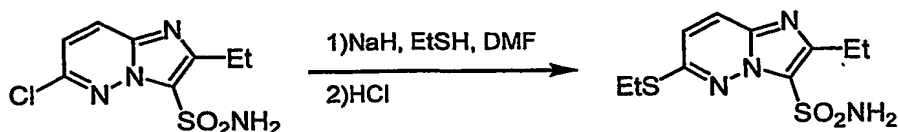
mp 201-203°C

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.27(3H, t,  $J=7.5$  Hz), 3.01(2H, q,  $J=7.5$  Hz), 7.59(1H, d,  $J=9.5$  Hz), 7.74(2H, s), 8.30(1H, d,  $J=9.5$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3347, 1520, 1503, 1462, 1448, 1346, 1298, 1171, 1134, 1076, 819, 737.

#### 参考例 4 2

20 2-エチル-6-エチルチオイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



60%水素化ナトリウム(0.19 g, 4.75 mmol)をDMF (5.0 ml)に懸濁させ攪拌しながらエタントール(0.29 g, 4.6 mmol)を加えた。水素の発生が収まってから、6-クロロ-2-エチルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジーン-3-イルスルホンアミド(0.30 g, 1.15 mmol)を加え50℃で3時間攪拌した。反応終了後、水(50.0 ml)に注ぎ希塩酸でpH2に調節し、析出した結晶をろ過、水洗、エーテル洗浄を行い、目的物を淡黄色結晶として得た。収量0.19 g(57.3%)

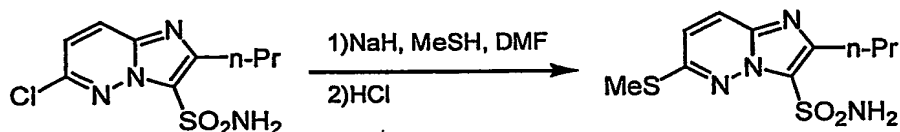
mp 164-165℃

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 1.26(3H, t, J=7.5 Hz), 1.37(3H, t, J=7.3 Hz), 2.98(2H, q, J=7.5 Hz), 3.31(2H, q, J=7.3 Hz), 7.31(1H, d, J=9.5 Hz), 7.39(2H, s), 8.01(1H, d, J=9.5 Hz).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3384, 1353, 1336, 1301, 1163.

#### 参考例 4 3

6-メチルチオ-2-n-プロピルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの合成



参考例 4 2 の 6-クロロ-2-エチルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの代わりに6-クロロ-2-n-プロピルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジーン-3-イルスルホンアミドを、エタントールの代わりにメタントールを用いて同様の反応を行い、目的物を淡黄色結晶として得た。収率73.3%

mp 185-187℃

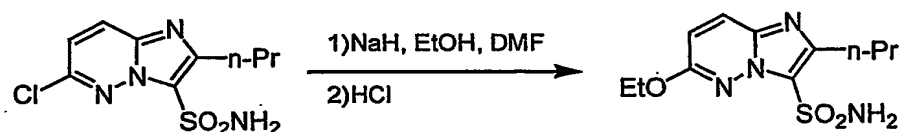
<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 0.93(3H, t, J=7.4 Hz), 1.6-1.8(2H, m), 2.67(3H, s), 2.94(2H, t, J=7.4 Hz), 7.36(1H, d, J=9.5 Hz), 7.39(2H, brs), 8.01(1H, d, J=9.5

Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3378, 1536, 1446, 1307, 1171, 823, 616.

## 参考例 4.4

6-エトキシ-2-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの合成



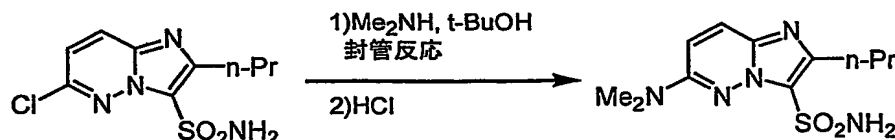
参考例 4.2 の 6-クロロ-2-エチルイミダゾ[1,2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの代わりに 6-クロロ-2-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドを、エタンチオール代わりにエタノールを用いて同様の反応を行い、目的物を淡黄色結晶として得た。収率 77.7%

mp 170-176°C

 $^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 0.93(3H, t,  $J=7.4$  Hz), 1.39(3H, t,  $J=7.0$  Hz), 1.6-1.8(2H, m), 2.91(2H, t,  $J=7.4$  Hz), 4.48(2H, q,  $J=7.0$  Hz), 7.06(1H, d,  $J=9.7$  Hz), 7.40(2H, brs), 8.06(1H, d,  $J=9.7$  Hz).IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3351, 1551, 1504, 1346, 1166, 823, 629.

## 参考例 4.5

6-ジメチルアミノ-2-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの合成



6-クロロ-2-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミド(0.50 g, 1.81 mmol)、50%ジメチルアミン水溶液(1.0 ml)および t-ブタノール(5.0 ml)の混合物を封管反応器中 100°C で 8 時間加熱攪拌した。室温まで放冷後、水(50.0 ml)に注ぎ希塩酸で pH 6 として析出した結晶を

ろ過、水洗して、目的物を淡黄色結晶として得た。収量0.38 g(74.0%)

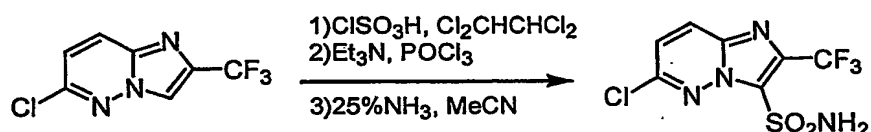
mp 215-217°C

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 0.92(3H, t,  $J=7.3$  Hz), 1.6-1.8(2H, m), 2.87(2H, t,  $J=7.4$  Hz), 3.00(6H, s), 7.13(2H, brs), 7.20(1H, d,  $J=10.0$  Hz), 7.86(1H, d,  $J=10.0$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3340, 1565, 1501, 1345, 1318, 1163, 810, 623.

#### 参考例 4 6

6-クロロ-2-トリフルオロメチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンを  
1-イルスルホンアミドの合成



6-クロロ-2-トリフルオロメチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン  
(6.00 g, 27.1 mmol)を1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン(60.0 ml)に溶かし室  
温で攪拌しながらクロロスルホン酸(97%, 2.80 ml, 40.7 mmol)を加えた。8時間  
加熱還流した後、室温に戻しトリエチルアミン(4.39 g, 43.4 mmol)とオキシ塩化  
リン(7.47 g, 48.7 mmol)を滴下した。反応混合物を120°Cで3時間加熱攪拌し  
た後、50°Cまで冷却して水(150 ml)を加えた。分液後、水層よりクロロホルム  
で2回抽出を行い、有機層を全て合わせて2回水洗して無水硫酸マグネシウムで  
乾燥し減圧濃縮した。残留物をアセトニトリル(100 ml)に溶かし室温で攪拌しな  
がらアンモニア水(14M, 9.00 ml, 126 mmol)を加えた。室温で2時間攪拌後、反  
応液を氷水(400 ml)に注ぎ濃塩酸でpH 2に調節して析出結晶をろ過、水洗した。  
結晶を乾燥後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:クロロホルム  
= 1:9 → 1:4 → 1:2)で精製して、目的物を無色結晶として得た。収量  
3.80 g(46.6%)

mp 223.0-223.5°C

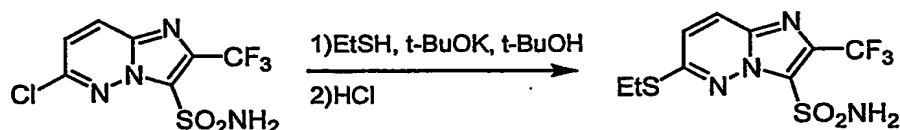
$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 7.77(1H, d,  $J=9.6$  Hz), 8.20(2H, brs), 8.52(1H, d,  $J=9.6$  Hz).

$^{19}\text{F}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): -58.48

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3177, 3104, 3089, 3069, 1568, 1530, 1452, 1385, 1371, 1361, 1307, 1243, 1173, 1157, 1133, 1119, 1041, 928, 840.

#### 参考例 4 7

- 5 6-エチルチオ-2-トリフルオロメチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの合成



- 10 6-クロロ-2-トリフルオロメチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミド(1.00 g, 3.33 mmol)をt-ブチルアルコール(20.0 ml)に懸濁させ室温下攪拌しながらカリウムt-ブトキシド(80%, 1.40 g, 9.98 mmol)およびエタントール(0.54 ml, 7.29 mmol)を加えた。混合物を4時間加熱還流した後、室温まで放冷して氷水(200 ml)に注ぎpH 3に調節した。析出した結晶をろ過、水洗して、目的物を無色結晶として得た。収量0.54 g, 50.0%)

mp 208-210°C

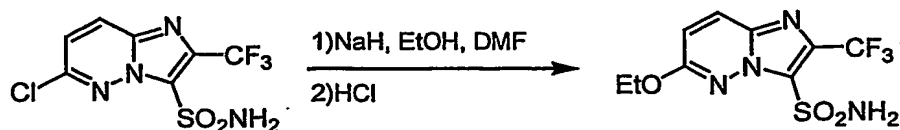
- 15  $^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.38(3H, t,  $J=7.3$  Hz), 3.35(2H, q,  $J=7.3$  Hz), 7.48(1H, d,  $J=9.6$  Hz), 7.83(2H, brs), 8.18(1H, d,  $J=9.6$  Hz).

$^{19}\text{F}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): -58.22

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3368, 3198, 3100, 3061, 1598, 1540, 1532, 1455, 1375, 1360, 1320, 1210, 1182, 1162, 1130, 1112, 1038, 973, 916, 820.

#### 20 参考例 4 8

- 6-エトキシ-2-トリフルオロメチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの合成



- 25 参考例 4 2 の 6-クロロ-2-エチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの代わりに6-クロロ-2-トリフルオロメチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドを、エタントールの代わ



りにエタノールを用いて同様の反応を行い、目的物を淡黄色結晶として得た。収率83.1%

mp 191-192°C

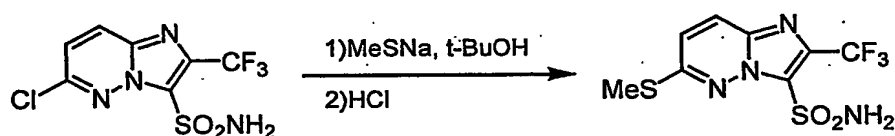
$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.41(3H, t,  $J=7.0$  Hz), 4.55(2H, q,  $J=7.0$  Hz), 7.25(1H, d,  $J=9.8$  Hz), 7.88(2H, brs), 8.26(1H, d,  $J=9.8$  Hz).

$^{19}\text{F}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): -58.17

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3370, 3266, 1618, 1558, 1522, 1493, 1473, 1388, 1371, 1324, 1315, 1296, 1234, 1203, 1180, 1165, 1147, 1122, 1041, 1024, 1003, 906, 828, 732.

#### 参考例 4 9

6-メチルチオ-2-トリフルオロメチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



参考例 4 7 のカリウム t-ブトキシドとエタンチオールとの組み合わせの代わりにメタンチオールナトリウム塩の水溶液を用いて同様の反応を行い、目的物を無色結晶として得た。収率87.5%

mp 272-273°C

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.71(3H, s), 7.53(1H, d,  $J=9.6$  Hz), 7.84(2H, brs), 8.18(1H, d,  $J=9.6$  Hz).

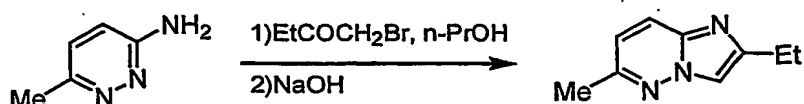
$^{19}\text{F}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): -58.25

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3356, 3260, 3095, 3029, 1557, 1538, 1523, 1449, 1372, 1360, 1307, 1206, 1182, 1168, 1144, 1115, 1037, 929, 823.

#### 参考例 5 0

2-エチル-6-メチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンの合成

52



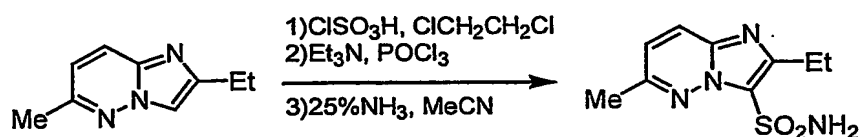
3-アミノ-6-メチルピリダジン(4.00 g, 27.5 mmol)と1-ブromo-2-ブ  
タノン(90%, 7.38 g, 44.0 mmol)を1-ブropanol(40.0 ml)中で1 3時間加熱  
還流した。反応液を室温まで冷却し減圧濃縮した後、残留物をアセトン(50.0  
5 ml)に溶かし20%水酸化ナトリウム水溶液で中和した。減圧濃縮後、残留物を  
クロロホルムに溶かして無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。残渣をシリカ  
ゲルカラムクロマトグラフィー (イソブropanol:ヘキサン=1:2) で精製  
して目的物を灰色結晶として得た。収量2.33 g(39.4%)

mp 53-55°C

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.35(3H, t, J=7.5 Hz), 2.53(3H, s), 2.84(2H, q, J=7.5 Hz),  
6.84(1H, d, J=9.2 Hz), 7.65(1H, s), 7.72(1H, d, J=9.2 Hz).

#### 参考例 5 1

2-エチル-6-メチルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジン-3-イルスルホ  
ンアミドの合成



参考例 2 の 6-エチル-2-メチルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジンの代わ  
りに2-エチル-6-メチルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジンを用いて同様の  
反応を行い、目的物を淡褐色結晶として得た。収率44.0%

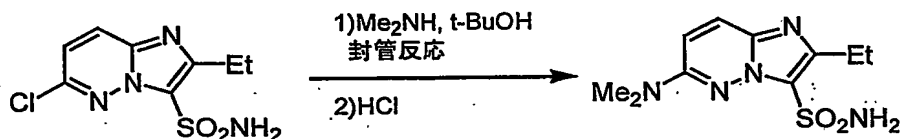
mp 198-199°C

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 1.25(3H, t, J=7.5 Hz), 2.62(3H, s), 2.99(2H, q, J=7.5  
Hz), 7.34(1H, d, J=9.3 Hz), 7.49(2H, brs), 8.08(1H, d, J=9.3 Hz).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3312, 3195, 3061, 1578, 1546, 1489, 1397, 1383, 1363, 1342,  
1306, 1202, 1169, 1133, 1083, 1036, 990, 906, 853, 818.

#### 参考例 5 2

2-エチル-6-ジメチルアミノイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



参考例 4 5 の 6-クロロ-2-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの代わりに 6-クロロ-2-エチルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドを用いて同様の反応を行い、目的物を無色結晶として得た。収率 87.4%

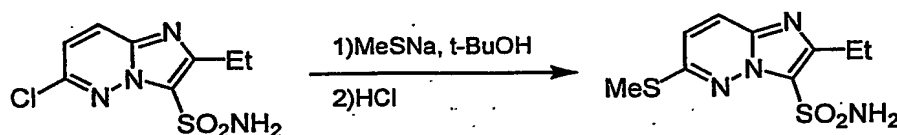
mp 211-213°C

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.22(3H, t,  $J=7.5$  Hz), 2.91(2H, q,  $J=7.5$  Hz), 3.10(6H, s), 7.14(2H, brs), 7.19(1H, d,  $J=10.0$  Hz), 7.85(1H, d,  $J=10.0$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3318, 2695, 1629, 1604, 1556, 1504, 1462, 1429, 1406, 1375, 1363, 1349, 1334, 1323, 1312, 1276, 1221, 1183, 1163, 1148, 1100, 1061, 1049, 970.

### 参考例 5 3

2-エチル-6-メチルチオイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



参考例 4 7 の 6-クロロ-2-トリフルオロメチルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの代わりに 6-クロロ-2-エチルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドを用い、カリウム  $t$ -ブトキシドとエタンチオールを組み合わせたの代わりにメタンチオールナトリウム塩の水溶液を用いて同様の反応を行い、目的物を無色結晶として得た。収率 78.3%

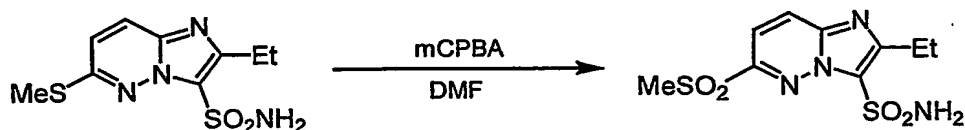
mp 196-197°C

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.26(3H, t,  $J=7.5$  Hz), 2.67(3H, s), 2.98(2H, q,  $J=7.5$

Hz), 7.36(1H, d, J=9.5 Hz), 7.40(2H, brs), 8.00(1H, d, J=9.5 Hz).

#### 参考例 5 4

2-エチル-6-メチルスルホニルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



2-エチル-6-メチルチオイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミド(1.10 g, 4.04 mmol)をDMF(10.0 ml)に溶かし氷冷下攪拌しながら、  
m-クロロ過安息香酸(略号:mCPBA)(70%, 2.48 g, 10.1 mmol)を加えた。  
氷冷下1時間、室温下3時間攪拌した後、反応液を水(50.0 ml)に注ぎ入れ2  
5%アンモニア水(1.0 ml)を加えた。5分間攪拌を続けて析出した結晶をろ過、  
水洗して、目的物を無色結晶として得た。収量1.04 g(84.5%)

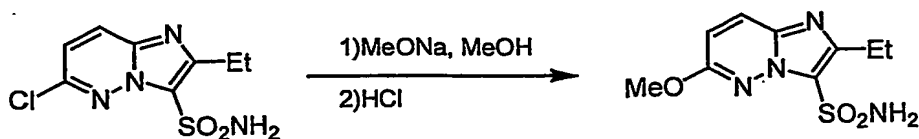
mp 225-226°C

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 1.29(3H, t, J=7.5 Hz), 3.09(2H, q, J=7.5 Hz), 3.63(3H, s), 7.89(2H, brs), 7.94(1H, d, J=9.5 Hz), 8.53(1H, d, J=9.5 Hz).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3615, 3352, 3015, 1608, 1547, 1523, 1505, 1455, 1411, 1396, 1369, 1339, 1313, 1266, 1210, 1171, 1158, 1130, 1117, 1082, 1000, 969, 919, 826.

#### 参考例 5 5

2-エチル-6-メトキシイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



6-クロロ-2-エチルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミド(1.50 g, 5.75 mmol)をメタノール(30.0 ml)に懸濁させ室温で攪拌しながら、ナトリウムメトキシド(28%, 3.34 g, 17.3 mmol)を加えた。5時間加熱還流

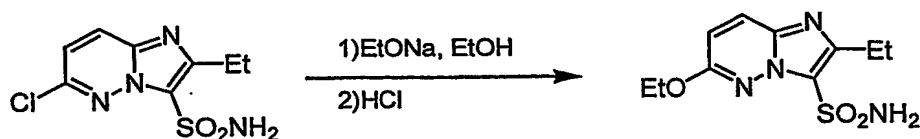
した後、反応液を氷水(200 ml)に注ぎ濃塩酸でpH 2に調節した。析出した結晶をろ過、水洗して、目的物を無色結晶として得た。収量1.02 g(69.3%)

mp 213-214°C

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 1.24(3H, t, J=7.5 Hz), 2.96(2H, q, J=7.5 Hz), 4.05(3H, s), 7.08(1H, d, J=9.6 Hz), 7.42(2H, brs), 8.06(1H, d, J=9.6 Hz).

#### 参考例 5 6

2-エチルー6-エトキシイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの合成



参考例 5 5 のナトリウムメトキシドとメタノールの組み合わせの代わりにナトリウムエトキシドとエタノールの組み合わせを用いて同様の反応を行い、目的物を淡橙色結晶として得た。収率68.0%

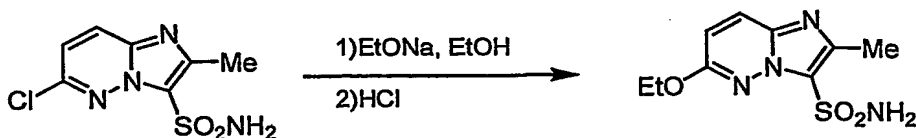
mp 200-202°C

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 1.25(3H, t, J=7.5 Hz), 1.39(3H, t, J=7.1 Hz), 2.96(2H, q, J=7.5 Hz), 4.49(2H, q, 7.1 Hz), 7.05(1H, d, J=9.7 Hz), 7.40(2H, brs), 8.06(1H, d, J=9.7 Hz).

IR(Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3320, 1340, 1280, 1210, 1165, 825.

#### 参考例 5 7

6-エトキシ-2-メチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの合成



参考例 5 5 の6-クロロ-2-エチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの代わりに6-クロロ-2-メチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドを用い、ナトリウムメトキシドとメタノールの組み合わせの代わりにナトリウムエトキシドとエタノールの組み合わせ

を用いて同様の反応を行い、目的物を白色結晶として得た。収率92.0%

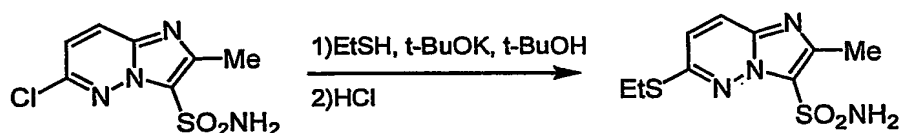
mp 225-226°C

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.39(3H, t,  $J=7.5$  Hz), 2.55(3H, s), 4.50(2H, q,  $J=7.5$  Hz), 7.03(1H, d,  $J=9.6$  Hz), 7.38(2H, brs), 8.02(1H, d,  $J=9.6$  Hz).

5 IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3355, 1349, 1293, 1222, 1172, 826.

### 参考例 5 8

6-エチルチオ-2-メチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの合成



10 参考例 4 7 の 6-クロロ-2-トリフルオロメチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの代わりに 6-クロロ-2-メチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドを用いて同様の反応を行い、目的物を淡褐色結晶として得た。収率62.0%

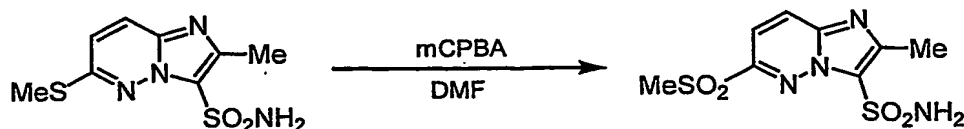
mp 217-219°C

15  $^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.36(3H, t,  $J=7.2$  Hz), 2.56(3H, s), 3.30(2H, q,  $J=7.2$  Hz), 7.29(1H, d,  $J=9.3$  Hz), 7.38(2H, brs), 7.97(1H, d,  $J=9.3$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3380, 1343, 1303, 1169, 1141, 1068, 816.

### 参考例 5 9

20 2-メチル-6-メチルスルホニルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの合成



25 参考例 5 4 の 2-エチル-6-メチルチオイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの代わりに 2-メチル-6-メチルチオイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドを用いて同様の反応を行い、目的物を淡黄色結晶として得た。収率84.0%

mp 245-246°C

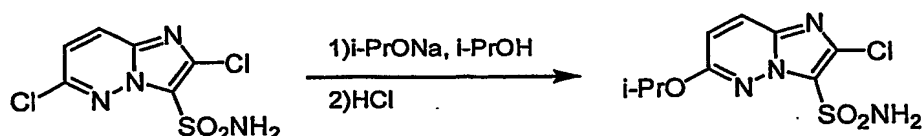
$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.69(3H, s), 3.63(3H, s), 7.88(2H, brs), 7.88(1H, d,  $J=9.6$  Hz), 8.50(1H, d,  $J=9.6$  Hz).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3380, 1348, 1323, 1174, 1122, 778, 723.

5

#### 参考例 6 0

2-クロロ-6-イソプロポキシイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの合成



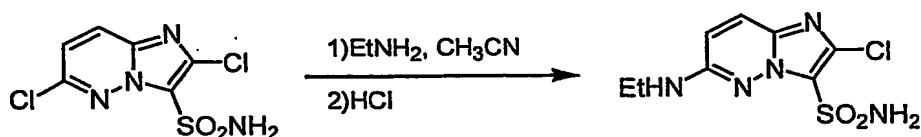
参考例 5 5 の 6-クロロ-2-エチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの代わりに 2, 6-ジクロロイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドを用い、ナトリウムメトキシドとメタノールの組み合わせの代わりにナトリウムイソプロポキシドとイソプロパノールの組み合わせを用いて、目的物を白色結晶として得た。収率82.6%

mp 213-214°C

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.40(6H, d,  $J=6.0$  Hz), 5.48(1H, sept,  $J=6.0$  Hz), 7.10(1H, d,  $J=9.6$  Hz), 7.74(2H, s), 8.09(1H, d,  $J=9.6$  Hz).

#### 参考例 6 1

2-クロロ-6-エチルアミノイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの合成



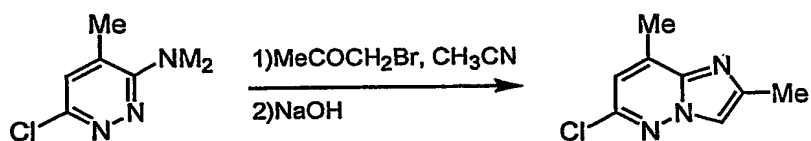
2, 6-ジクロロイミダゾ[1, 2-b]ピリダジーン-3-イルスルホンアミド(2.00 g, 7.50 mmol)とエチルアミン(50%, 10.0 ml)をアセトニトリル(100 ml)中、70°Cで8時間攪拌した。反応混合物を濃縮乾固し氷水(50.0 ml)に溶かし、濃塩酸でpH 6に調節した。析出結晶をろ過、水洗することにより、目的物を淡黄色結晶として得た。収量1.10 g(53.3%)

mp 218-220°C

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.22(3H, t), 3.23-3.67(2H, m), 6.90(1H, d), 7.27(2H, brs), 7.67(1H, d).

## 5 参考例 6 2

6-クロロ-2, 8-ジメチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンの合成



3-アミノ-6-クロロ-4-メチルピリダジン(5.50 g, 38.3 mmol)とプロモアセトン(6.90 g, 40.0 mmol)をアセトニトリル(50.0 ml)中で8時間加熱還流させた。反応液を減圧濃縮後、残渣に水(100 ml)を加え20%水酸化ナトリウム水溶液でpH 9に調節し酢酸エチルで2回抽出した。抽出液を合わせて無水硫酸マグネシウムで乾燥し濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:クロロホルム=1:2)で精製して、目的物を白色結晶として得た。収量3.80 g(54.6%)

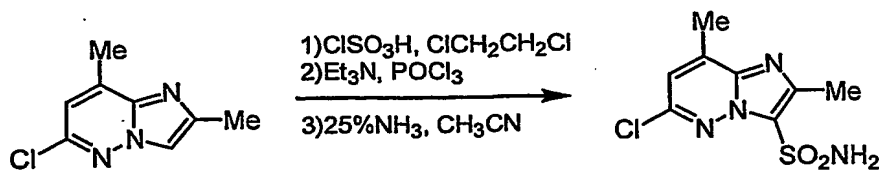
mp 109-110°C

$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 2.49-2.50(3H, m), 2.63-2.64(3H, m), 6.83-6.85(1H, m), 7.66(1H, s).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3129, 1592, 1532, 1289, 1113, 1092, 985, 928, 843, 772.

## 20 参考例 6 3

6-クロロ-2, 8-ジメチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミドの合成



参考例2の6-エチル-2-メチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンの代わりに6-クロロ-2, 8-ジメチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジンを用いて同様の反応を行い、目的物を白色結晶として得た。収率51.1%



mp 247-248°C

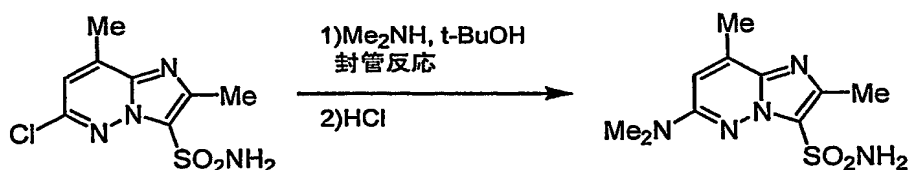
$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.59(6H, s), 7.5-7.6(1H, m), 7.71(2H, brs).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3324, 3160, 3063, 1557, 1509, 1459, 1377, 1340, 1295, 1170, 1134, 1067, 933, 910, 863, 724, 613.

5

#### 参考例 6 4

2, 8-ジメチルー6-ジメチルアミノイミダゾ [1, 2-b] ピリダジーン-3-イルスルホンアミドの合成



参考例 4 5 の 6-クロロ-2-n-プロピルイミダゾ [1, 2-b] ピリダジ-  
ン-3-イルスルホンアミドの代わりに 6-クロロ-2, 8-ジメチルイミダゾ  
[1, 2-b] ピリダジーン-3-イルスルホンアミドを用いて同様の反応を行い、  
目的物を淡黄色結晶として得た。収率85.9%

10

mp 248-249°C

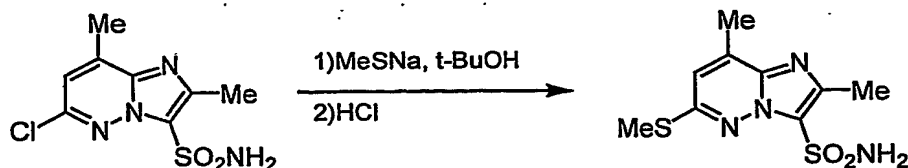
$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.4-2.5(6H, m), 3.08(6H, s), 7.08(1H, s), 7.12(2H, brs).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3349, 1611, 1525, 1352, 1320, 1184, 1166, 1135, 901, 763, 619.

15

#### 参考例 6 5

2, 8-ジメチルー6-メチルチオイミダゾ [1, 2-b] ピリダジーン-3-  
イルスルホンアミドの合成



20

参考例 4 7 の 6-クロロ-2-トリフルオロメチルイミダゾ [1, 2-b] ピ  
リダジーン-3-イルスルホンアミドの代わりに 6-クロロ-2, 8-ジメチルイ  
ミダゾ [1, 2-b] ピリダジーン-3-イルスルホンアミドを用い、エタンチオ  
ールとカリウム t-ブトキシドの組み合わせの代わりにメタンチオールナトリウ

ム塩の水溶液を用いて同様の反応を行い、目的物を淡黄色結晶として得た。収率 62.2%

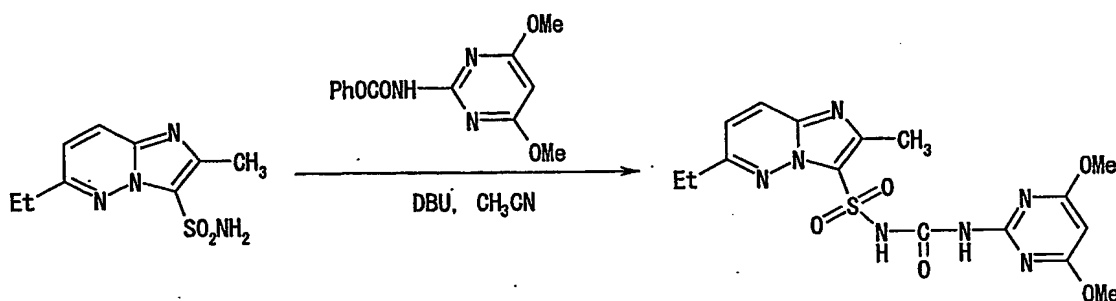
mp 233-234°C

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.50(3H, s), 2.55(3H, s), 2.64(3H, s), 7.24-7.25(1H, m), 7.38(2H, brs).

IR(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3373, 1346, 1292, 1179, 1138, 1127, 858, 730, 611.

### 合成例 1

1 - (4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル) - 3 - (6-エチル-2-メチルミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-イルスルホニル) ウレア (化合物No. 13) の合成

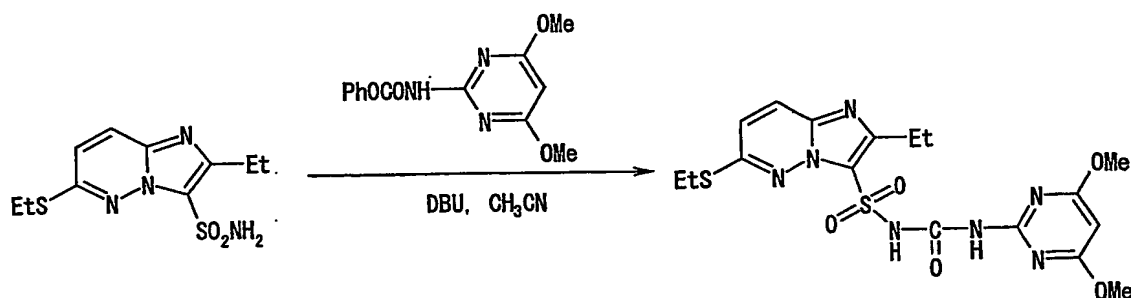


上記反応式に示すごとく、6-エチル-2-メチルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-スルホンアミド (0.60 g、2.50ミリモル) およびフェニル N-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル) カーバメート (0.76 g、2.76ミリモル) をアセトニトリル (10 ml) に懸濁し、氷冷下で撹拌しながら DBU (0.46 g、3.02ミリモル) を加えた。反応液を室温まで昇温し、同温で4時間撹拌した。反応液を氷水 (150 ml) に注ぎ入れ、濃塩酸で pH 3 に調節した。室温で5分間撹拌後、析出した結晶を水、アセトニトリル、ジエチルエーテルの順で洗浄しながらろ取した。減圧乾燥後、目的物を無色結晶として得た。収量 0.55 g (52%)、融点: 172-174°C。

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm): 1.02(3H, t,  $J=7.5\text{Hz}$ ), 2.64(3H, s), 2.69(2H, q,  $J=7.5\text{Hz}$ ), 3.97(6H, s), 6.03(1H, s), 7.44(1H, d,  $J=9.4\text{Hz}$ ), 8.15(1H, d,  $J=9.4\text{Hz}$ ), 10.56(1H, s), 13.21(1H, brs).

## 合成例 2

1- (4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル) -3- (2-エチル-6-エチルチオイミダゾ[1, 2-b]ピリミジン-3-イルスルホニル) ウレア (化合物 (No. 7) の合成

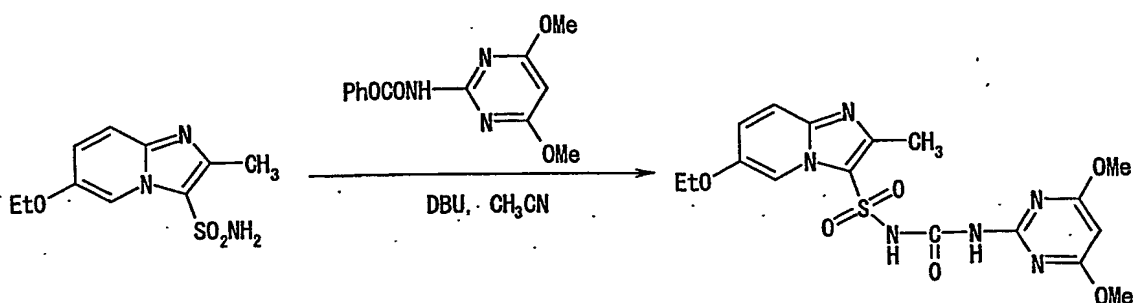


上記反応式に示すごとく、2-エチル-6-エチルチオイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-スルホンアミド (0.19 g、0.66ミリモル) およびフェニル N-(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル) カーバメート (0.20 g、0.73ミリモル) をアセトニトリル(5 ml)に懸濁し、室温で攪拌しながら DBU (0.11 g、0.73ミリモル) を加えた。室温で2時間攪拌後、反応液を水 (50 ml) にあけ、希塩酸で pH 2 に調節した。析出した結晶を濾取し、水、エーテルの順で結晶を洗浄した。減圧乾燥後、目的物を無色結晶として得た。収量 0.18 g (58%)、融点: 160-165°C (分解)。

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm): 1.21(3H, t,  $J=7.5\text{Hz}$ ), 1.31(3H, t,  $J=7.5\text{Hz}$ ), 3.0-3.2(4H, m), 3.93(6H, s), 6.06(1H, s), 7.42(1H, d,  $J=9.5\text{Hz}$ ), 8.09(1H, d,  $J=9.6\text{Hz}$ ), 10.59(1H, brs), 12.9(1H, brs).

## 合成例 3

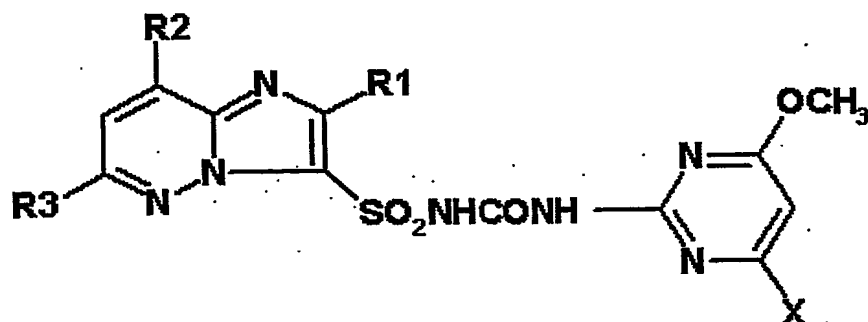
1- (4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル) -3- (6-エトキシ-2-メチルイミダゾ[1, 2-a]ピリジン-3-イルスルホニル) ウレア (化合物 No. 32) の合成



上記反応式に示すごとく、6-エトキシ-2-メチルイミダゾ[1,2-a]ピ  
 リジン-3-スルホンアミド (0.04 g、0.156ミリモル) およびフェニ  
 ル N-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル) カーバメート (0.04  
 8 g、0.172ミリモル) をアセトニトリル (1 ml) に懸濁し、室温で攪拌  
 しながら DBU (0.026 g、0.172ミリモル) を加えた。室温で2時間  
 攪拌後、反応液を水 (20 ml) にあけ、希塩酸で pH 3 に調節した。析出した  
 結晶を濾取し、水、エーテルの順で結晶を洗浄した。減圧乾燥後、目的物を淡褐  
 色結晶として得た。収量 0.06 g (87%)、融点: 159-164°C (分解)。  
<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm): 1.38 (3H, t, J=7.0 Hz), 2.56 (3H, s), 3.92 (6H, s),  
 4.05 (2H, q, J=6.9 Hz), 6.00 (1H, s), 7.3-7.5 (1H, m), 7.65 (1H, d, J=9.7 Hz), 8.3-  
 8.4 (1H, m), 10.54 (1H, brs), 12.7-13.0 (1H, brs).

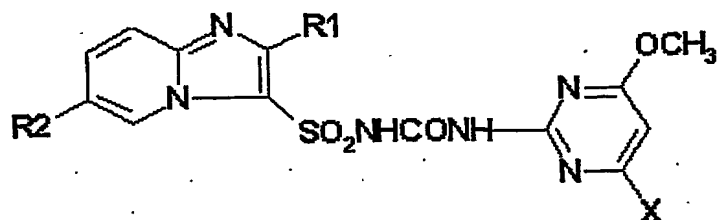
同様にして、以下の表 1～表 4 に示す化合物および化合物 No. 35 を合成し  
 た。また、後の試験例で用いる対照化合物として比較 1 および 2 の化合物も合成  
 した。表中には、上記化合物 No. 13、7 および 32 も併せて示す。

表 1



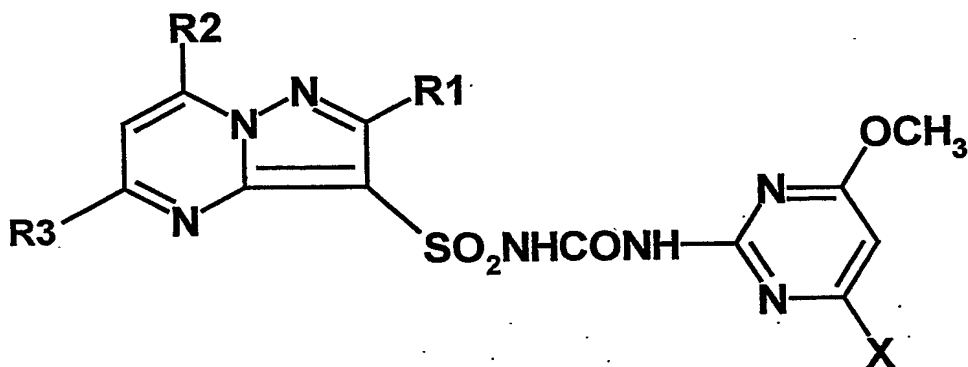
化合物No.	R1	R2	R3	X	融点(°C)
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	182-184
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl	OCH <sub>3</sub>	174-175
3	Cl	H	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	169-171
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	174-176
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	180-181
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	118-123(分解)
7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	160-165(分解)
8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	SCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	146-148
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	206-208
10	CF <sub>3</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	169-171
11	CF <sub>3</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	179-180
12	CF <sub>3</sub>	H	SCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	266-267
13	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	172-174
14	CH <sub>3</sub>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	183-185(分解)
15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	266-268(分解)
16	CH <sub>3</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	168-170(分解)
17	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	241
18	CH <sub>3</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	163-165
19	CH <sub>3</sub>	H	SCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	178-180(分解)
20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	191-193(分解)
21	CH <sub>3</sub>	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	246-248(分解)
22	Cl	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	193-195
23	Cl	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	168-169
24	Cl	H	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (i)	OCH <sub>3</sub>	178-180
25	Cl	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	180-182
26	Cl	H	SCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	163-165
27	Cl	H	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	172-174
28	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Cl	OCH <sub>3</sub>	183-188(分解)
29	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	203-206(分解)
30	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	177-178(分解)
31	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	SCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	176-178(分解)
比較1	CH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	173-175(分解)
比較2	Cl	H	H	OCH <sub>3</sub>	189-190

表 2



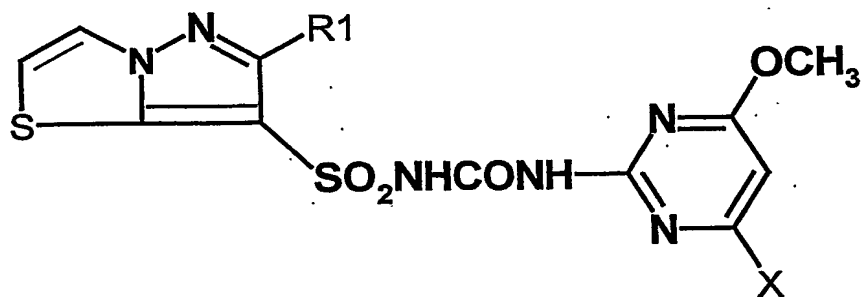
化合物No.	R1	R2	X	熔点(°C)
32	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	159-164(分解)

表 3



化合物No.	R1	R2	R3	X	熔点(°C)
33	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	211-213
34	CH <sub>3</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	-185

表 4



化合物No.	R1	X	熔点(°C)
35	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	190-201

NMRデータ(DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm)

化合物No. 1 :

1.32(3H, t, J=7.5 Hz), 2.37(3H, s), 3.06(2H, q, J=7.5 Hz), 3.99(6H, s),  
6.02(1H, s), 7.38(1H, d, J=9.3 Hz), 8.14(1H, d, J=9.3 Hz), 10.55(1H, s),  
13.26(1H, brs).

化合物No. 2 :

1.33(3H, t, J=7.5 Hz), 3.09(2H, q, J=7.5 Hz), 3.99(6H, s), 6.00(1H, s),  
7.63(1H, d, J=9.6 Hz), 8.35(1H, d, J=9.6 Hz), 10.58(1H, brs), 13.37(1H,  
brs).

化合物No. 3 :

1.00(3H, t), 2.80-3.23(2H, m), 3.96(6H, s), 5.98(1H, s), 6.93(1H, d),  
7.38(1H, s), 7.80(1H, d), 10.60(1H, brs), 13.02(1H, brs).

化合物No. 4 :

1.28(3H, t, J=7.5 Hz), 2.94(6H, s), 2.98(2H, q, J=7.5 Hz), 3.92(6H, s),  
6.01(1H, s), 7.22(1H, d, J=10.0 Hz), 7.90(1H, d, J=10.0 Hz), 10.53(1H, s),  
12.85(1H, brs).

化合物No. 5 :

1.24(3H, t, J=7.0 Hz), 1.31(3H, t, J=7.5 Hz), 3.03(2H, q, J=7.5 Hz), 3.94(6H, s),  
4.17(2H, q, J=7.0 Hz), 6.04(1H, s), 7.11(1H, d, J=9.7 Hz), 8.12(1H, d, J=9.7  
Hz), 10.57(1H, brs), 13.00(1H, brs).

化合物No. 6 :

1.30(3H, t, J=7.5 Hz), 3.03(2H, q, J=7.5 Hz), 3.80(3H, s), 3.92(6H, s),  
6.02(1H, s), 7.15(1H, d, J=9.7 Hz), 8.10(1H, d, J=9.7 Hz), 10.56(1H, s),  
13.01(1H, brs).

化合物No. 7 : 合成例 2 参照。

化合物No. 8 :

5 1.31(3H, t,  $J=7.5$  Hz), 2.47(3H, s), 3.06(2H, q,  $J=7.5$  Hz), 3.93(6H, s), 6.04(1H, s), 7.45(1H, d,  $J=9.6$  Hz), 8.09(1H, d,  $J=9.6$  Hz), 10.57(1H, brs), 12.96(1H, brs).

化合物No. 9 :

10 1.36(3H, t,  $J=7.5$  Hz), 3.18(2H, q,  $J=7.5$  Hz), 3.26(3H, s), 3.95(6H, s), 5.99(1H, s), 7.99(1H, d,  $J=9.5$  Hz), 8.58(1H, d,  $J=9.5$  Hz), 10.56(1H, s), 13.34(1H, brs).

化合物No. 10 :

15 1.24(3H, t,  $J=7.0$  Hz), 3.94(6H, s), 4.20(2H, q,  $J=7.0$  Hz), 6.06(1H, s), 7.31(1H, d,  $J=9.8$  Hz), 8.34(1H, d,  $J=9.8$  Hz), 10.70(1H, brs), 13.26(1H, brs).

化合物No. 11 :

20 1.24(3H, t,  $J=7.3$  Hz), 3.08(2H, q,  $J=7.3$  Hz), 3.94(6H, s), 5.94(1H, s), 7.58(1H, d,  $J=9.6$  Hz), 8.28(1H, d,  $J=9.6$  Hz), 10.69(1H, brs), 13.21(1H, brs).

化合物No. 12 :

2.49(3H, s), 3.93(6H, s), 6.04(1H, s), 7.63(1H, d,  $J=9.6$  Hz), 8.29(1H, d,  $J=9.6$  Hz), 10.69(1H, brs), 13.23(1H, brs).

25 化合物No. 13 : 合成例 1 参照。

化合物No. 14 :

2.55(3H, s), 2.94(6H, s), 3.92(6H, s), 6.00(1H, s), 7.21(1H, d,  $J=9.9$  Hz), 7.85(1H, d,  $J=9.9$  Hz), 10.52(1H, brs), 12.85(1H, brs).



化合物No. 1 5 :

2.46(3H, s), 2.55(3H, s), 2.92(6H, s), 3.92(6H, s), 6.02(1H, s), 7.10-7.11(1H, m),  
10.52(1H, s), 12.83(1H, s).

5

化合物No. 1 6 :

1.26(3H, t,  $J=7.5$  Hz), 2.63(3H, s), 3.96(6H, s), 4.21(2H, q,  $J=7.5$  Hz), 6.02(1H, s),  
7.11(1H, d,  $J=9.9$  Hz), 8.10(1H, d,  $J=9.9$  Hz), 10.54(1H, brs), 13.00(1H, brs).

10

化合物No. 1 7 :

2.60(3H, s), 3.81(3H, s), 3.92(6H, s), 6.01(1H, s), 7.14(1H, d,  $J=9.7$  Hz),  
8.10(1H, d,  $J=9.7$  Hz), 10.56(1H, brs), 13.01(1H, brs).

15

化合物No. 1 8 :

1.23(3H, t,  $J=7.5$  Hz), 2.63(3H, s), 3.08(2H, q,  $J=7.5$  Hz), 3.95(6H, s), 5.99(1H, s),  
7.35(1H, d,  $J=9.6$  Hz), 8.02(1H, d,  $J=9.6$  Hz), 10.50(1H, brs), 12.90(1H, brs).

化合物No. 1 9 :

20

化合物No. 2 0 :

2.44(3H, s), 2.50(3H, s), 2.62(3H, s), 3.93(6H, s), 6.03(1H, s), 7.32(1H, s),  
10.56(1H, s), 12.93(1H, s).

25

化合物No. 2 1 :

2.75(3H, s), 3.28(3H, s), 3.96(6H, s), 5.98(1H, s), 7.98(1H, d,  $J=9.0$  Hz),  
8.56(1H, d,  $J=9.0$  Hz), 10.53(1H, brs), 13.31(1H, brs).

化合物No. 2 2 :

2.97(6H, s), 3.92(6H, s), 5.96(1H, s), 7.26(1H, d,  $J=10.0$  Hz), 7.88(1H, d,

J=10.0 Hz), 10.50(1H, brs), 12.90(1H, brs).

化合物No. 25 :

1.24(3H, t, J=7.3 Hz), 3.07(2H, q, J=7.3 Hz), 3.94(6H, s), 6.04(1H, s), 7.52(1H, d, J=9.6 Hz), 8.12(1H, d, J=9.6 Hz), 10.67(1H, brs), 13.10(1H, brs).

化合物No. 26 :

2.47(3H, s), 3.93(6H, s), 6.03(1H, s), 7.57(1H, d, J=9.6 Hz), 8.13(1H, d, J=9.6 Hz), 10.65(1H, brs), 13.12(1H, brs).

化合物No. 27 :

2.39(3H, s), 2.48(3H, s), 3.92(3H, s), 6.58(1H, s), 7.53(1H, d, J=9.5 Hz), 8.10(1H, d, J=9.5 Hz), 10.74(1H, brs), 13.75(1H, brs).

化合物No. 28 :

0.98(3H, t, J=7.4 Hz), 1.7-1.9(2H, m), 3.04(2H, t, J=7.4 Hz), 3.99(6H, s), 6.01(1H, s), 7.63(1H, d, J=9.5 Hz), 8.35(1H, d, J=9.5 Hz), 10.58(1H, s), 13.38(1H, s).

化合物No. 29 :

0.95(3H, t, J=7.3 Hz), 1.7-1.9(2H, m), 2.9-3.0(8H, m), 3.92(6H, s), 6.03(1H, s), 7.23(1H, d, J=10.0 Hz), 7.90(1H, d, J=10.0 Hz), 10.54(1H, s), 12.9(1H, s).

化合物No. 30 :

0.97(3H, t, J=7.3 Hz), 1.22(3H, t, J=7.1 Hz), 1.7-1.9(2H, m), 2.98(2H, t, J=7.4 Hz), 3.93(6H, s), 4.15(2H, q, J=7.0 Hz), 6.05(1H, s), 7.12(1H, d, J=9.7 Hz), 8.13(1H, d, J=9.7 Hz), 10.58(1H, s), 13.0(1H, s).

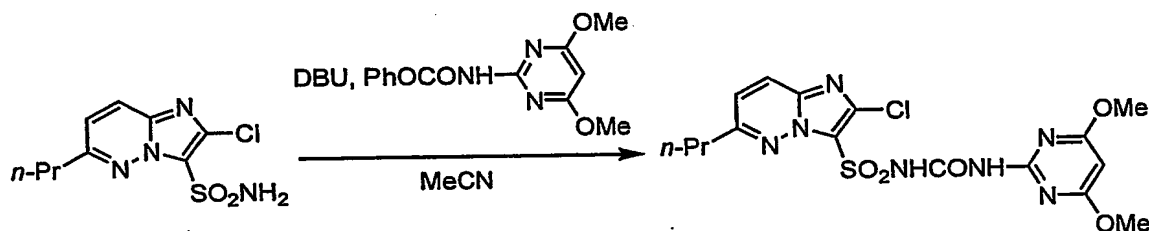
化合物No. 31 :

0.97(3H, t,  $J=7.3$  Hz), 1.7-1.9(2H, m), 2.45(3H, s), 3.00(2H, t,  $J=7.5$  Hz),  
3.93(6H, s), 6.05(1H, s), 7.45(1H, d,  $J=9.6$  Hz), 8.09(1H, d,  $J=9.5$  Hz),  
10.58(1H, s), 12.9-13.0(1H, brs).

5 化合物No. 32 : 合成例3参照。

#### 合成例4

10 1-(2-クロロ-6-*n*-プロピルイミダゾ[1,2-*b*]ピリダジン-3-イルスルホニル)-3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)ウレア  
(化合物No. 38)の合成



25 ml ナスフラスコに、2-クロロ-6-*n*-プロピルイミダゾ[1,2-*b*]ピリダジン-3-イルスルホンアミド (0.49 g, 1.78 mmol)、フェニル N-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)カーバメート (0.55 g, 2 mmol)およびアセトニトリル (5 ml) をいれ室温で攪拌し、DBU (0.31 g, 2 mmol)を一  
15 気に加え、室温で3時間攪拌した。反応終了後、反応液を水 (50 ml)にあげ、希  
塩酸で pH=2 位に調節すると結晶が生成した。これを濾取し、水、アセトン、  
エーテルで順次洗浄した後減圧下で乾燥して目的物を淡褐色結晶として得た。収  
量 0.71 g(89.5%)

mp 199-201°C(dec.)

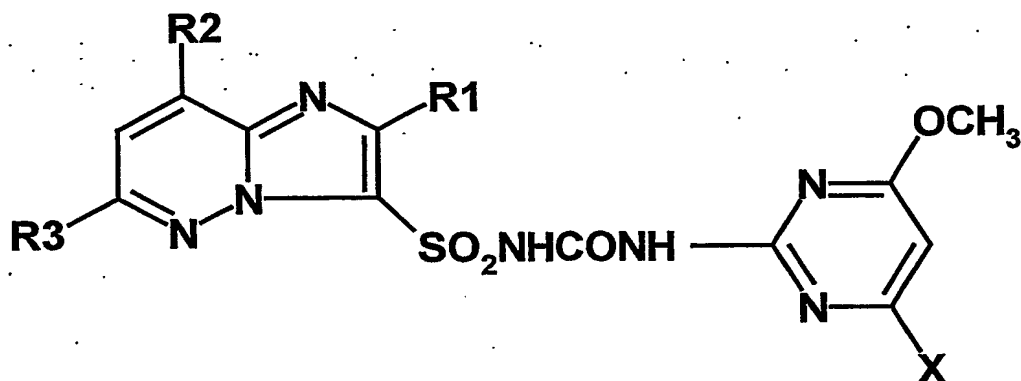
20  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 0.70(3H, t,  $J=7.3$  Hz), 1.4-1.5(2H, m), 2.6-2.7(2H, m),  
3.97(6H, s), 6.08(1H, s), 7.57(1H, d,  $J=9.4$  Hz), 8.26(1H, d,  $J=9.4$  Hz),  
10.68(1H, brs), 13.4-13.5(1H, m).

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3643, 1720, 1703, 1607, 1573, 1453, 1359, 1324, 1290, 1199,  
1162, 1016, 888, 840, 629, 589, 514.

25 同様に、以下の表5に示す化合物No. 36、37および39~52を合

成した。表中には上記化合物No. 38も示す。

表 5



化合物No.	R1	R2	R3	X	融点(°C)
36	CH <sub>3</sub>	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	180-184 (分解)
37	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	162-166
38	Cl	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	199-201 (分解)
39	CH <sub>3</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	164-165 (分解)
40	Cl	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	197-199
41	Cl	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	164-167
42	Cl	H	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	171-174
43	Cl	H	CH <sub>2</sub> =CH	OCH <sub>3</sub>	140-144
44	Cl	H	c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	166-169
45	Cl	H	(E)-CH <sub>3</sub> CH=CH	OCH <sub>3</sub>	170-174
46	F	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	177.3-178.5
47	CN	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	167.6-170.0
48	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	169.9-170.4
49	SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	228.4-230.8
50	Cl	H	(E)-Cl-CH=CH	OCH <sub>3</sub>	170.0-172.5
51	Cl	H	(Z)-Cl-CH=CH	OCH <sub>3</sub>	171.0-174.0
52	Cl	H	HC≡C	OCH <sub>3</sub>	>200 (分解)

5 NMRデータ(DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm)

化合物No. 36 :

0.71(3H, t, J=7.4 Hz), 1.4-1.5(2H, m), 2.6-2.7(5H, m), 3.97(6H, s), 6.05(1H, s), 7.43(1H, d, J=9.4 Hz), 8.15(1H, d, J=9.4 Hz), 10.5-10.6(1H, br), 13.2-13.3(1H, br).

化合物No. 3 7 :

1.02(3H, t, J=7.5 Hz), 2.70(2H, q, J=7.5 Hz), 3.96(6H, s), 6.06(1H, s), 7.58(1H, d, J=9.4 Hz), 8.26(1H, d, J=9.4 Hz), 10.66(1H, brs), 13.39(1H, brs).

5 化合物No. 3 8 : 合成例 4 参照。

化合物No. 3 9 :

1.09(6H, d, J=6.9 Hz), 2.64(3H, s), 2.96(1H, sept, J=6.9 Hz), 3.95(6H, s), 6.04(1H, s), 7.51(1H, d, J=9.4 Hz), 8.17(1H, d, J=9.4 Hz), 10.56(1H, brs), 13.1-13.2(1H, br).

化合物No. 4 0 :

1.09(6H, d, J=7.0 Hz), 2.97(1H, sept, J=7.0 Hz), 3.95(6H, s), 6.06(1H, s), 7.65(1H, d, J=9.5 Hz), 8.28(1H, d, J=9.5 Hz), 10.66(1H, brs), 13.31(1H, brs).

化合物No. 4 1 :

0.71(3H, t, J=7.4 Hz), 1.09(2H, sext, J=7.4 Hz), 1.39(2H, tt, 7.7, 7.4 Hz), 2.66(2H, t, J=7.7 Hz), 3.97(6H, s), 6.07(1H, s), 7.58(1H, d, J=9.4 Hz), 8.26(1H, d, J=9.4 Hz), 10.68(1H, brs), 13.42(1H, brs).

化合物No. 4 2 :

0.66(6H, d, J=6.6 Hz), 1.88(1H, m), 2.53(2H, d, J=7.4 Hz), 3.97(6H, s), 6.09(1H, s), 7.56(1H, d, J=9.4 Hz), 8.26(1H, d, J=9.4 Hz), 10.68(1H, brs), 13.42(1H, brs).

化合物No. 4 3 :

3.96(6H, s), 5.77(1H, d, J=11.0 Hz), 6.05(1H, s), 6.35(1H, d, J=17.7 Hz), 6.58(1H, dd, J=17.7, 11.0 Hz), 7.97(1H, d, J=9.6 Hz), 8.32(1H, d, J=9.6 Hz), 10.62(1H, brs), 13.34(1H, brs).

化合物No. 4 4 :

0.75-0.90(2H, m), 0.90-1.05(2H, m), 2.05-2.15(1H, m), 3.96(6H, s), 6.06(1H, s), 7.53(1H, d, J=9.5 Hz), 8.19(1H, d, J=9.5 Hz), 10.64(1H, brs), 13.21(1H, brs).

5 化合物No. 4 5 :

1.83(3H, dd, J=6.8, 1.6 Hz), 3.97(6H, s), 6.10(1H, s), 6.20(1H, dq, J=16.0, 1.6 Hz), 6.83(1H, dq, J=16.0, 6.8 Hz), 7.84(1H, d, J=9.6 Hz), 8.25(1H, d, J=9.6 Hz), 10.63(1H, brs), 13.36(1H, brs).

10 化合物No. 4 6 :

0.72(3H, t, J=7.3 Hz), 1.48(2H, m), 2.67(2H, t, J=7.6 Hz), 3.97(6H, s), 6.06(1H, s), 7.60 (1H, d, J=9.4 Hz), 8.27(1H, d, J=9.4 Hz), 10.66(1H, s), 13.40(1H, s).

化合物No. 4 7 :

15 0.73(3H, t, J=7.4 Hz), 1.51(2H, m), 2.71(2H, t, J=7.6 Hz), 3.97(6H, s), 6.08(1H, s), 7.66 (1H, d, J=9.5 Hz), 8.40(1H, d, J=9.5 Hz), 10.75(1H, brs), 13.4-13.8(1H, br).

化合物No. 4 8 :

20 0.68(3H, t, J=7.3 Hz), 1.37(3H, t, J=7.3 Hz), 1.43(2H, m), 2.58(2H, t, J=7.7 Hz), 3.23(2H, q, J=7.3 Hz), 3.96(6H, s), 6.06(1H, s), 7.45 (1H, d, J=9.3 Hz), 8.18(1H, d, J=9.3 Hz), 10.57(1H, s), 13.24(1H, s).

化合物No. 4 9 :

25 0.72(3H, t, J=7.3 Hz), 1.18(3H, t, J=7.3 Hz), 1.45(2H, m), 2.65(2H, t, J=7.9 Hz), 3.74(2H, q, J=7.3 Hz), 3.98(6H, s), 6.11(1H, s), 7.66 (1H, d, J=9.4 Hz), 8.45(1H, d, J=9.4 Hz), 10.77(1H, s), 13.60(1H, s).

化合物No. 5 0 :

3.96(6H, s), 6.09(1H, s), 6.73(1H, d, J=13.7 Hz), 7.60(1H, d, J=13.7 Hz),  
7.88(1H, d, J=9.6 Hz), 8.36(1H, d, J=9.6 Hz), 10.61(1H, brs), 13.31(1H, brs).

化合物No. 5 1 :

5 3.94(6H, s), 6.03(1H, s), 6.85(1H, d, J=8.2 Hz), 7.01(1H, d, J=8.2 Hz), 7.92(1H,  
d, J=9.5 Hz), 8.38(1H, d, J=9.5 Hz), 10.62(1H, brs), 13.21(1H, brs).

化合物No. 5 2 :

10 3.99(6H, s), 4.81(1H, s), 5.98(1H, s), 7.71(1H, d, J=9.4 Hz), 8.37(1H, d, J=9.4  
Hz), 10.64(1H, brs), 13.52(1H, brs).

#### 製剤例 1

表 1 中の化合物No. 2 3 の化合物 1 0. 6 部、エチレングリコール 5 部、  
ブチルパラベン 0. 1 部、シリコーンエマルション (アンチホーム E 2 0、花  
15 王 (株) ) 0. 2 部、コロイド性含水ケイ酸アルミニウム (クニピア F クニミネ  
工業 (株) ) 0. 5 部、カルボキシメチルセルロースナトリウム (セロゲン 7 A、  
第一工業製薬 (株) ) 0. 3 部、ポリオキシアルキレンアシルフェニルエーテル  
サルフェート塩 (ノイゲン E A-1 7 7、第一工業製薬 (株) ) 1 部、ポリオキ  
シアルキレンジスチリルフェニルエーテル (ニューカルゲン F S-7、竹本油脂  
20 (株) ) 1 部、ロジングリセリンエステル (ソルポール 7 5 1 8、東邦化学工業  
(株) ) 0. 5 部、水 2 0. 8 部を混合した後、ダイノミル KDL (シンマル  
エンタープライズ製) で湿式粉碎して均一懸濁液とし、これにナフタレンスル  
フォン酸ナトリウム縮合物 (ニューカルゲン P S-P、竹本油脂 (株) ) 2 部、ジ  
25 デシルジメチルアンモニウムクロライド (カチオーゲン DDM、第一工業製薬  
(株) ) 2 部、ポリオキシエチレンモノラウレート (エマノーン 1 1 1 2、花王  
(株) ) 1 5 部、水 4 1 部を混合した液を加えて均一なフロアブル剤を製造し  
た。

#### 製剤例 2

表5中の化合物No. 37の化合物 10.6部、エチレングリコール 5部、  
 ブチルパラベン 0.1部、シリコーンエマルジョン（アンチホームE20、花  
 王（株））0.2部、コロイド性含水ケイ酸アルミニウム（クニピアFクニミ  
 工業（株））0.5部、カルボキシメチルセルロースナトリウム（セロゲン7A、  
 5 第一工業製薬（株））0.3部、ポリオキシアルキレンアリルフェニルエーテル  
 サルフェート塩（ノイゲンEA-177、第一工業製薬（株））1部、ポリオキ  
 シアルキレンジスチリルフェニルエーテル（ニューカルゲンFS-7、竹本油脂  
 （株））1部、ロジングリセリンエステル（ソルポール7518、東邦化学工業  
 （株））0.5部、水 20.8部を混合した後、ダイノミルKDL（シンマル  
 10 エンタープライズ製）で湿式粉碎して均一懸濁液とし、これにナフタレンスル  
 フォン酸ナトリウム縮合物（ニューカルゲンPS-P、竹本油脂（株））2部、ジ  
 デシルジメチルアンモニウムクロライド（カチオーゲンDDM、第一工業製薬  
 （株））2部、ポリオキシエチレンモノラウレート（エマノーン1112、花王  
 （株））1.2部、水 4.4部を混合した液を加えて均一なフロアブル剤を製造し  
 15 た。

### 製剤例3

表5中の化合物No. 44の化合物 10.6部、エチレングリコール 10  
 部、ブチルパラベン 0.1部、シリコーンエマルジョン（アンチホームE20、  
 20 花王（株））0.2部、コロイド性含水ケイ酸アルミニウム（クニピアFクニミ  
 ネ工業（株））0.8部、ポリオキシアルキレンアリルフェニルエーテルサル  
 フェート塩（ノイゲンEA-177、第一工業製薬（株））2部、ポリオキシアル  
 キレンジスチリルフェニルエーテル（ニューカルゲンFS-7、竹本油脂  
 （株））2部、ロジングリセリンエステル（ソルポール7518、東邦化学工業  
 25 （株））1部、水 73.3部を混合した後、ダイノミルKDL（シンマルエン  
 タープライズ製）で湿式粉碎して均一な懸濁液（フロアブル剤）を製造した。

### 製剤例4

表5中の化合物No. 38の化合物 1.1部、ベントナイト（クニゲルV2、



クニミネ工業(株)) 30部、炭酸カルシウム(炭カルO-430、旭鉦末(株)) 66.4部、ポリアクリル酸ナトリウム(トキサノンGR-31A、三洋化成工業(株)) 2部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム(サンモリンOT、三洋化成工業(株)) 0.5部を混合した後、加水して練合した。その後この練合物をφ1.2mmのスクリーンを用いて押出造粒し、60℃で乾燥後、粒長0.5~1.7mmの粒剤を得た。

### 試験例1

5cm×5cmのジフィーポット™に水田土壌をつめ、入水後、スルホニル尿素系除草剤感受性イヌホタルイ、スルホニル尿素系除草剤感受性アゼナ、スルホニル尿素系感受性アメリカアゼナ、スルホニル尿素系除草剤抵抗性イヌホタルイ、スルホニル尿素系除草剤抵抗性アゼナおよびスルホニル尿素系除草剤抵抗性アメリカアゼナの種子を播き、湛水条件下で所定期間栽培する。植物が2葉期に達したとき、植物が生育するジフィーポットを所定数150cm<sup>2</sup>の角型プラスチックポットに移し、湛水を3cmとした後、化合物を含む薬剤希釈液を1アール当たり1gとなるようにポット中に施用する。なお、薬剤希釈液は化合物1.5gを界面活性剤ツイーン20™2%(W/V)を含むN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)2Lに溶解し、水で希釈して全量10Lにしたものである。

薬剤処理3週間後に各種雑草に対する効果を表6に示す基準によって評価する。

表6

指数	効果	抑制率(殺草率)%
0	無	0
1	微	0~20
2	小	21~40
3	中	41~60
4	大	61~80
5	極大	81~100

結果を表7および表8に示す。

表 7

化合物No.	Sイソタルイ	Sアゼナ	Sアメリカ アゼナ	Rイソタルイ	Rアゼナ	Rアメリカ アゼナ
3	5	5	5	5	5	5
4	5	5	5	5	3	5
7	5	5	5	5	3	4
8	5	5	5	5	5	5
9	5	5	5	5	3	5
11	5	5	5	5		5
12	5	5	5	5	3	5
13	5	5	5	5	5	5
14	5	5	5	5	3	4
16	5	5	5	5	4	5
18	5	5	5	5	5	5
19	5	5	5	5	5	4
23	5	5	5	5		4
25	5	5	5	5		4
26	5	5	5	5	3	4
31	5	5	5	5		4
34	4	5		4		5
35	5	5	5	5	3	5
比較1	5	5	5	2	0	1
比較2	5	5	5	0	0	0

表 8

化合物No.	Sイヌホタルイ	Sアゼナ	Sアメリカアゼナ	Rイヌホタルイ	Rアゼナ	Rアメリカアゼナ
36	5	5	5	5	5	5
37	5	5	5	5	5	5
38	5	5	5	5	5	5
39	5	5	5	5	5	5
40	5	5	5	5	5	5
41	5	5	5	5	4	5
43	5	5	5	4		5
44	5	5	5	4		5
45	5	5	5	4		5
46	5	5	5	5		5

S：スルホニル尿素系除草剤感受性

イヌホタルイ、アゼナ：京都府産、アメリカアゼナ：茨城県真壁町産

R：スルホニル尿素系除草剤抵抗性

イヌホタルイ：北海道岩見沢市産、アゼナ：宮城県田尻町産、

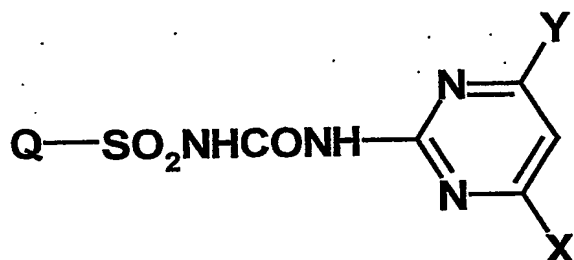
アメリカアゼナ：山形県川西町産

#### 産業上の利用の可能性

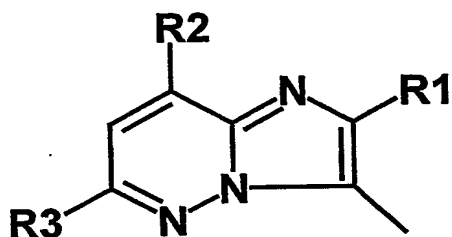
本発明の除草剤は、水田におけるスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草をも含めた雑草防除のために有用であり、混合剤中の有効成分数を減じることにも有用である。

## 請求の範囲

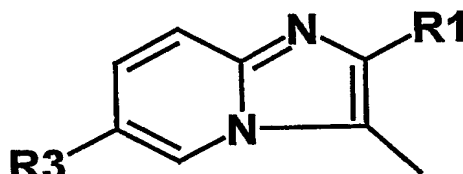
## 1. 式



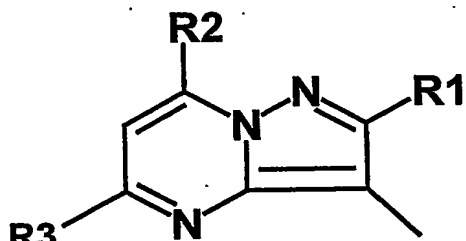
[式中、Qは、式



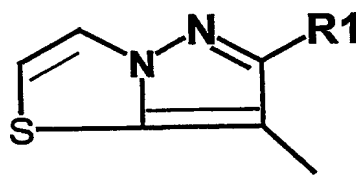
(Q1)



(Q2)



(Q3)



(Q4)

5

(式中、R1は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルフィニル基、低級アルキルスルホニル基、アミノ基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を、R2は、水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、

10

R3は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンもしくは低級アルキル基で置換されていてもよい低級シクロアルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルケニル基、ハロゲ

ンで置換されていてもよい低級アルキニル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルフィニル基、低級アルキルスルホニル基、アミノ基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を示す。) で表される縮合複素環基を、

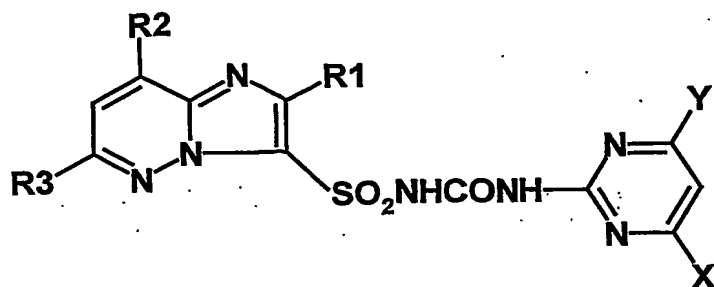
5 XおよびYは、同一または異なって、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。) で表される化合物またはその塩を含有するスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草用の除草剤。

10 2. R<sub>1</sub>がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルフィニル基または低級アルキルスルホニル基を、R<sub>3</sub>がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンもしくは低級アルキル基で置換されていてもよい低級シクロアルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルフィニル基、低級アルキルスルホニル基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を、XおよびYが、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基を示す請求項1記載の除草剤。

15 3. R<sub>1</sub>がハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、R<sub>2</sub>が水素原子を、R<sub>3</sub>がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンもしくは低級アルキル基で置換されていてもよい低級シクロアルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルフィニル基、低級アルキルスルホニル基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を、XおよびYが、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基を示す請求項1記載の除草剤。

20 4. Qが、上記式Q<sub>1</sub>またはQ<sub>4</sub>で表される縮合複素環基である請求項1記載の除草剤。

25 5. 式



(式中、R 1はハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、R 2は水素原子を、R 3はハロゲンで置換されていてもよいC<sub>2-4</sub>アルキル基またはハロゲンもしくは低級アルキル基で置換されていてもよい低級シクロアルキル基を、XおよびYは、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基を示す。)

5 で表される化合物またはその塩。

6. R 1がハロゲン原子であり、R 3がC<sub>2-4</sub>アルキル基または低級シクロアルキル基であり、XおよびYがそれぞれメトキシ基である請求項5記載の化合物またはその塩。

10

7. 請求項5記載の化合物またはその塩を含有するスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草用の除草剤。

8. 請求項6記載の化合物またはその塩を含有するスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草用の除草剤。

9. スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に卓効を示す請求項1～4、7または8のいずれか1項に記載の除草剤。

15

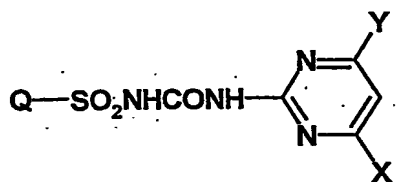
10. 請求項1～4、7または8のいずれか1項に記載の除草剤を適用すること  
を特徴とするスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草の防除方法。

11. 請求項1～4、7または8のいずれか1項に記載の除草剤を適用すること  
を特徴とする水田の雑草の防除方法。

20

## 要 約 書

式



5

〔式中、Qは縮合複素環基を、XおよびYは、同一または異なって、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基等を示す。〕で表される化合物またはその塩、それを含有し、水田におけるスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草の防除に卓効を示し、混合剤中の有効成分数を減じることのできる除草剤およびそれを用いるスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草の防除方法の提供。